

LP-MOCVD 生长 ZnO 薄膜的氧源

陈 童 顾书林 叶建东 朱顺明 秦 锋 胡立群 张 荣 施 毅 郑有炓

(南京大学物理系, 南京 210093)

摘要: 使用 CO_2 、 O_2 氧源得到了 ZnO 择优取向薄膜样品, 实验证实了小尺寸的交流高压离化器件确实能够为低压金属有机物化学气相沉积(LP-MOCVD)生长 ZnO 薄膜提供有效的离化氧源支持。运用电晕放电模型和 ZnO 薄膜台阶生长模型研究了离化效率对电压、气压和不同氧源气体的依赖关系及负氧浓度对生长速率和薄膜质量的影响。对 X 射线衍射谱、光致发光谱、原子力显微镜和俄歇电子能谱的分析表明, CO_2 氧源由于离化效率较高, 负氧浓度较大, 使得生长速率较慢, 薄膜表面较为平坦, 但表面 C 污染影响了薄膜内部质量; 而 O_2 氧源样品取向更接近(0002)衬底取向, 样品内部应力较小, 晶格常数更接近正常化学配比的 ZnO 单晶, 这表明最优负氧浓度的存在和气源带来的污染是 ZnO 生长中必须考虑的问题。

关键词: ZnO 薄膜; LP-MOCVD; 离化

PACC: 8115H

中图分类号: TN 304. 2¹

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2003)02-0177-06

1 引言

ZnO 作为纤锌矿结构的直接带隙半导体, 室温下禁带宽度为 3.37eV, 束缚激子能为 60meV, 是制造短波发光器件的优选材料。同时, 低介电常数、高化学稳定性以及很好的光电和压电特性, 使之在线性光学器件、表面声波器件和透明电极等领域也具有很好的应用前景。目前已利用分子束外延(MBE)^[1]、金属有机物化学气相沉积(MOCVD)和直流磁控溅射技术^[2]在不同的衬底上淀积出高质量的 ZnO 薄膜。由于 MBE 技术的维持成本和生长速度的限制, 很难满足大规模生产的要求, 而 MOCVD 技术, 兼具适于科研和生产的特点, 尤其是 LP-MOCVD 方法, 可以在低温低压下进一步提高薄膜质量, 适合光电材料的制备。

在 LP-MOCVD 法生长 ZnO 薄膜中, Zn 源一般采用 $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, 氧源采用 CO_2 、 O_2 、 NO_2 和 H_2O 等, 并在氧源前端加设离化器件, 通过气体放电离化出较多的负氧离子来增强反应活性。Haga 等人^[3] 的

实验表明 CO_2 未经离化无法生长 ZnO 薄膜。我们直接通入 O_2 也未观察到 ZnO 生长。因而, 在低温低压 MOCVD 生长中负氧离子的提供是必要的。对 LP-MOCVD 生长系统中采用的氧源离化及对 ZnO 材料的生长、结构特性和光电性质的影响进行研究, 将有助于获得高质量的 ZnO 基材料。

本文首次从电晕放电原理计算了实际器件的离化效率对电压、气压和不同氧源气体的依赖关系, 并结合台阶生长模型理论, 讨论了以上参数对 ZnO 薄膜的生长速度及薄膜质量的影响。不同氧源气体生长薄膜的 X 射线衍射谱(XRD)、光致发光谱(PL)、原子力显微镜(AFM)和俄歇电子能谱(AES)的测量, 从结构、表面和光学性质多方面证实和深化了我们的讨论。

2 模型与计算

2.1 离化率的计算

实验中在 MOCVD 反应室氧源进气口前方

陈童 男, 1979 年出生, 主要从事金属有机物化学气相沉积生长宽带隙半导体材料的机制与优化的研究。

顾书林 男, 1965 年出生, 教授, 目前主要从事宽带隙半导体材料生长及半导体器件制备的研究。

40cm 处安置一小尺寸离化器件, 该器件一端电极为平面, 另一端为 5 针电极阵列, 外加 50Hz、6kV 的交流电压。在交流电晕放电中, 存在正电晕放电和负电晕放电两种情形。对于正电晕放电(针为正极), 由于正离子迁移速率较电子慢三个数量级以上, 正离子累积造成的空间电荷效应将极大地抵消电场。事实上, 10^9 m^{-3} 数量级的正离子将抵消通常在毫米尺寸下 1000 kV/m 数量级的电场, 从而进入正离子数目保持稳定的迁移区, 考虑到常温 133.33 Pa 压强下气体分子数目在 10^{22} m^{-3} 数量级, 正电晕显然不能提供足够的离化效率。

对于负电晕, 正离子迁移方向与数目增长方向相反, 暂不考虑空间电荷效应, 假设为抛物面针状电极, 则

$$E(x) = \frac{2V}{(2r + x) \ln(2r + d)} \quad [4]$$

单个电子单位时间碰撞率可表示为

$$\alpha = \frac{P}{v_d} \int_{(U_0)}^{\infty} v \sigma(v) f(v) dv \quad [4]$$

式中 $\sigma(v)$ 为依赖速度的离解电离全截面, 我们简单地近似为电子能量的线性函数, 截距为第一电离电位, 最高点为实验最大截面。 $f(v) dv$ 为速度分布, 近似采用麦克斯韦分布。

通常碰撞率可简化为

$$\alpha = \frac{1}{\lambda_e} \exp \left[- \frac{U_i}{E \lambda_e} \right] = AP \exp \left[- \frac{BP}{E} \right] \quad [4]$$

对照表 1, 对于 CO_2 , 有 $A = 15.0$, $B = 349.6$; 对于 O_2 , 有 $A = 9.25$, $B = 188.7$ 。

表 1 不同氧源气体的离化特性

Table 1 Excitation characteristics of different oxidants

参数	CO_2	O_2
分子第 1 电离电位/eV	13.769	12.063
离子平均自由程/m, ($133.33 \text{ Pa}, 273 \text{ K}$)	2.9×10^{-5}	4.7×10^{-5}
离子迁移率/($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), ($133.33 \text{ Pa}, 273 \text{ K}$)	0.07	0.1
最大电子散射截面/ cm^2	9×10^{-17}	8.8×10^{-17}

对于电晕放电的过程, 载流子密度为

$$n^- (x) = n_0 \exp \int x(x) dx$$

$$n^+ (x) = \frac{\partial n^- (x)}{\partial x}$$

我们定义实际离化率如下

$$\xi = \frac{n^+}{n} = kT \frac{n^+}{P}$$

对于 $r = 1 \text{ mm}$, $d = 10 \text{ mm}$, $x = 5 \text{ mm}$ 的典型尺

寸; $p = 133.33 \text{ Pa}$, $U = 6 \text{ kV}$, 流量 $V = 50 \text{ sccm}$ 的典型生长条件, 可以通过图 1 看到离化效率对电压、气压和不同氧源气体的依赖关系。 n_0 为种子电荷数, 被定义为与电压和气压无关, 仅有统计意义, 应与反应腔形状、尺寸有关。离化效率或者说离化得到的负氧离子浓度在高电压、低气压的生长条件下随离化电

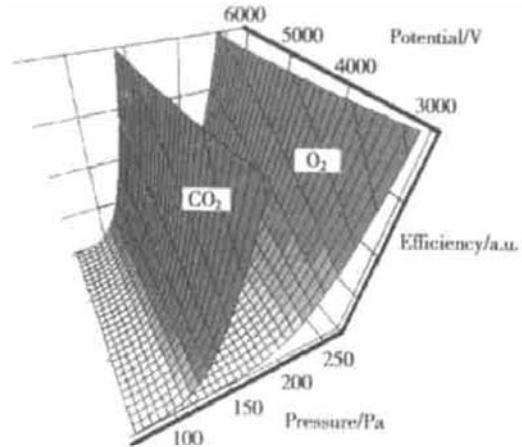


图 1 离化效率对不同氧源气体在不同离化电压和气压下的依赖关系

Fig. 1 Excitation efficiency as a function of excitation potential and pressure

压和气压的增长快速上升, 而事实上, 高气压时曲线将达到顶点后下降。前述过程中我们忽略了在电离腔内存在的双极性扩散引起的腔体复合及在腔内和从离化器件到气源出口的 40cm 管道存在的正负离子复合, 上述复合将大大减缓离化效率随电压和气压的增长斜率。单从器件离化效果看, CO_2 远好于 O_2 , 如前所述的生长条件下, $\eta_{\text{CO}_2} = 44\eta_{\text{O}_2}$; 然而复合使两种气体离化效率的差异远小于计算值, 因为 CO_2 较小的自由程和较大的浓度使复合效应更为有效。对复合效应进一步精确计算, 利用 Kinema 公司的商业软件 Plasmator 结合 CFD 软件 fluent6.0 进行计算, 将会对整个氧源离化和输运过程提供更精确的了解。

Haga 等人^[3]描述的系统采用小尺寸的同心轴电极直接加在氧源出口, 两者电场分布小尺寸时处于同一数量级。虽然由于放电的雪崩特性, 出口截面负氧离子浓度随 x 环形增加, 会对腔内气流乃至薄膜沉积产生影响^[5], 然而, 圆管特有的层流流速二次分布将部分抵消这一影响。同时电极直接加在出口使正负离子复合效应将大为削弱。Haga 等人采用的电离电压在 $1.8 \sim 4.5 \text{ kV}$, 我们则采用更高的 6 kV

电压来补偿管路复合损失.

2.2 台阶模式生长限制

对于大失配异质外延, 如在蓝宝石上外延氮化镓或氧化锌, 通常以台阶模式生长, 并存在质量运输限制的二元外延生长机制. 对此, Jabbour 等人^[6]构造了一个简明的 1+1 维模型, 用以阐明净沉积速率 F 对于台阶宽度、反应物浓度及其配比的依赖关系, 他们得到:

$$F = \frac{c_1}{c_2 + L} \exp(-c_3 [XA]_g - c_4 [YB]_g) \\ \times (1 - \exp(-[XA]_g)) \times (1 - \exp(-[YB]_g))^{[6]}$$

其中 $c_i (i=1, 2, 3, 4)$ 依赖反应常数 k_j 、扩散系数 D^j 、分子质量 $W^j (j=1, 2)$. 对于上式, 通过选择适当的 ZnO 生长参数, 我们可以从图 2 看出固定 $[Zn^{+}]$ 后, $[O^{2-}]$ 浓度和台阶宽度对净沉积速率 F 的影响. 净沉积速率 F 在 $[O^{2-}]$ 到反应化学配比时大致成一次正比; 达到配比顶点后, 变成渐缓的下降趋势. 即增加负氧离子浓度, 将使沉积速率下降. 这可以用氧离子占据了表面更多空位, 阻碍了锌离子的吸附、扩散和表面迁移过程来解释.

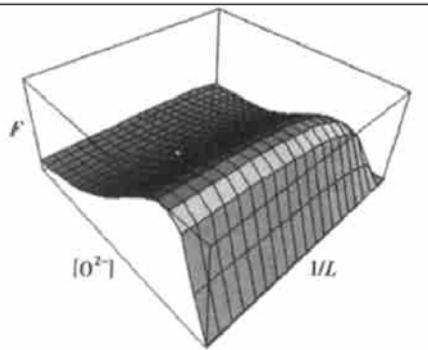


图 2 沉积速率对负氧离子浓度和台阶宽度的依赖关系

Fig. 2 Net deposition flux F as a function of reciprocal of terrace width and concentration of gas-phase precursor $[O^{2-}]$ for fixed concentration of $[Zn^{+}]$

增加负氧离子浓度, 可以分别增加氧源流量和提高离化效率, 对于前者, 我们将另文撰述; 而为提高离化效率, 可以分别提高氧源分压和电离电压. 提高分压将破坏低压生长条件, 并且根据前述, 较高压力将导致图 2 离化效率曲线下降, 最有效的方法是提高电离电压. Haga 等人^[3]将电离电压从 1.8kV 提高到 4.5kV, 得到的生长速率从 12.7nm/min 下降到 1.33nm/min. 我们在实验中经过多次试生长,

将电离电压固定在 6kV, 氧源分压定在 133.33Pa 左右.

然而, 值得注意的是, Haga 等人提出^[3, 7, 8]在富氧条件下, 负氧离子浓度对于 ZnO 薄膜质量的优化并非线性关系而存在极值. 对于 $Zn(C_2H_5)_2 + CO_2$ ^[3], 电离电压在 1.8~4.5kV 范围内, 3.6kV 的电压给出最优质量; 对于 $Zn(C_5H_7O_2)_2 + O_2$ ^[7], 在电离 O_2 流量在 0.12~0.55g/h 范围内, 0.23g/h 流量给出最优质量.

我们认为, 最优质量负氧浓度存在的原因主要是以下两个方面: 一方面, 斜率($\partial F / \partial [O^{2-}]$) 随负氧浓度增加而变缓并趋于平行, 说明负氧浓度对沉积速率的影响越来越小, 事实上, III-V 族和 II-VI 族半导体外延生长一般是富 V、VI 族离子的而远离化学匹配平衡的, 生长速率由金属离子浓度限制, 而基本与 V、VI 族离子浓度无关. 另一方面, 在更高负氧离子分压下, 减小了反应物的扩散长度和表面迁移长度, 不利于提高外延层的均匀性, 薄膜内部结构及化学配比也容易产生失衡, 如 Sekiguchi 等人^[8]描述了富氧条件下生成不同于一般纤锌矿结构的四方结构 ZnO 及 ZnO₂. 另外, 高氧分压将明显促进对薄膜沉积不利的气相预反应^[9].

Toshino 等人^[10]报道了在 SiC 衬底上 MOCVD 生长 GaN, 在 AFM 下漂亮的台阶模式(step-flow)图像. 而对于 ZnO, Chen 等人^[11]报道了等离子辅助分子束外延(plasma-assistant MBE)方法在蓝宝石衬底上生长出了正六角形形貌(anisotropic steps, irregular hexagonal terraces)的 ZnO 薄膜台阶模式图像. 他们观察到随生长时间(沉积厚度)二维成核(2-D nucleation)模式到台阶模式的转变, 台阶逐渐成形, 变得规则, 宽度变大. 事实上, 对于前面提到的二元台阶模式生长, 锌原子与氧原子的地位并不对称. RHEED 振荡曲线表明富氧条件下的双原子对(adatom)的表面迁移率高于富锌条件下的, 这当然意味着表面质量较高.

3 结果及分析

实验中使用图 3 所示一卧式的 LP-MOCVD 生长系统, 样品 S1 和 S2 分别使用 99.999% CO_2 (H_2 或 Ar 为 Zn 源载气) 和 99.999% O_2 (Ar 为 Zn 源载气) 作为离化氧源生长的 ZnO 薄膜, 并经过 800°C 下氧气氛中 0.5h 退火得到^[11]. 使用 X 射线衍射谱测

量薄膜的择优取向和晶粒质量。在室温 PL 谱测量中，氩弧灯作激发光源，激发波长为 280nm，激发波长分辨率为 0.1nm。使用 Digital Instruments Nanoscope IIIa 原子力显微镜对样品的表面形貌和颗粒大小进行表征，扫描模式为接触模式，扫描范围为 500nm × 500nm。使用俄歇电子能谱测量薄膜厚度并得到表面和深层化学配比。

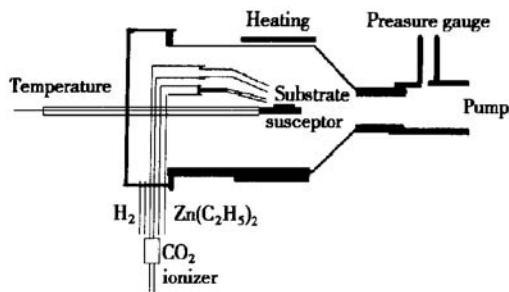


图 3 LP-MOCVD 生长系统图

Fig. 3 Schematic view of LP-MOCVD system

图 4 为不同氧源气体生长的 ZnO 薄膜的 XRD 谱。从图中可以看出，在蓝宝石(002)衬底上，两个样品均为 ZnO 单晶(002)晶向择优生长。S2 样品(002)峰值比 S1 样品高 40 倍左右，而半高宽(0.20°)约为后者(0.52°)的五分之二，同时峰位 2θ 从 34.48 移动到 34.6。S2 样品峰值较高的部分原因

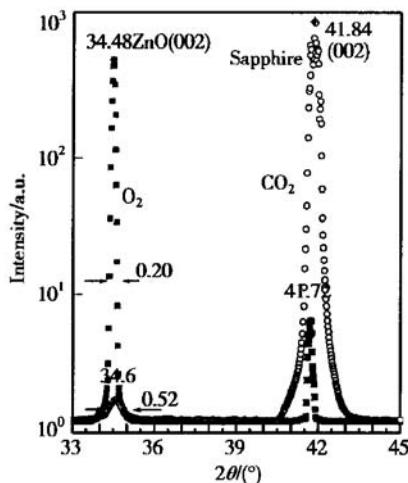


图 4 不同氧源气体生长的 ZnO 薄膜的 XRD 谱

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of the ZnO film of S1 and S2

是薄膜较厚。根据 Bragg 公式，S2 样品晶格常数 $c = 0.5196\text{nm}$ ，大于 S1 样品的晶格常数 $c = 0.5180\text{nm}$ ，而更为接近无内应力标准值 0.5205nm (ZnO film)；根据 Sherrer 公式可算得样品的晶粒大小，S1 样品

$d = 64.98\text{nm}$ ，S2 样品 $d = 136.4\text{nm}$ ，这与我们在 AFM 下成像结果是基本相符的，如图 5(a) 和 5(b) 所示。AFM 图像柱状的表面形貌证实了 ZnO 并非逐层生长(layer by layer)，而是台阶生长(step-flow) 模式。S1 样品表面较为平坦，粗糙度为 3.811nm ，颗粒大小约为 $50\text{nm} \times 50\text{nm}$ ；S2 样品粗糙度为 31.265nm ，颗粒大小约为 $150\text{nm} \times 150\text{nm}$ ，基本验证了 XRD 的计算结果。

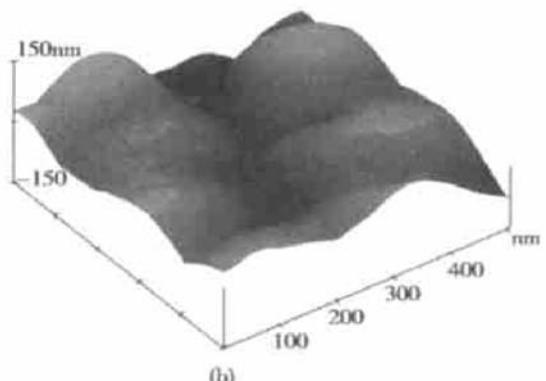
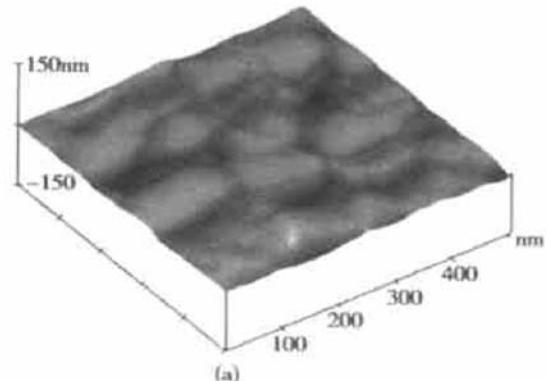


图 5 不同氧源气体生长的 ZnO 薄膜的 AFM 谱 (a) S1 样品；(b) S2 样品

Fig. 5 (a) AFM image for S1 sample; (b) AFM image for S2 sample

PL 谱(图 6)则表明，虽然 S1 样品光致发光强度较小(这同样与薄膜厚度和激发强度的不同有关)，但在 $382\sim 384\text{nm}$ 处出现了 ZnO 带边发射；而 S2 样品的该峰并不明显，我们猜测 405nm 处的另一峰位(在 S1 样品谱中也有体现)的增强，并与原自由激子峰叠加，造成了 S2 样品谱在 $380\sim 410\text{nm}$ 的叠加峰。上述能量较低的 405nm 峰的存在，可能是与 Bagnall 等人^[12]报道的室温和更高温度下的 ZnO 激子-激子散射和电子空穴等离子激发有关。由于受固有灯谱(峰值在 467nm)和室温灯激发谱的影响，我们无法对已被广泛报道的 ZnO 绿带进行辨认和

讨论^[13].

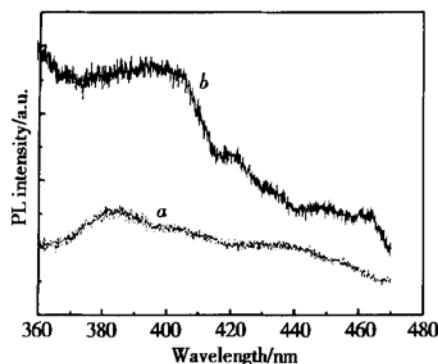


图 6 不同氧源气体生长 ZnO 薄膜 PL 谱 a: S1 样品; b: S2 样品

Fig. 6 Photoluminescence spectra of S1 (curve a) and S2 (curve b) at room temperature

通过测量 AES, 得到了两块样品的厚度并可计算出其生长速率分别为: S1 样品 0.02nm/s , S2 样品 0.1nm/s , 这证实了 CO_2 较高的离化效率导致较慢的生长速率. 图 7 是 S1 样品的原子浓度深度分布. Zn/O 比相对于标准值 1 的较大偏差是由于俄歇电子能谱的测量技术所致, 与使用磁溅射法生长 ZnO 得到的 AES 报道的结果基本相符^[14, 15].

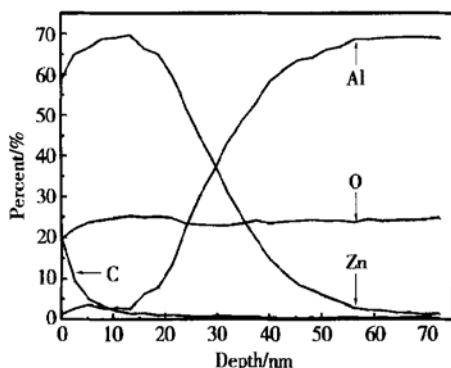


图 7 CO_2 氧源气体生长 ZnO 薄膜 AES 深度化学分布谱

Fig. 7 Depth profile (AES) of different components of S1

S2 样品的深度分布与图 7 类似, 两块样品的 O/Zn 稳定配比均略大于 $1:3$, 但表面与体内无碳的玷污. 在两块样品化学配比深度分布图中, 样品均存在 100nm 数量级厚度的衬底-样品过渡层. 其特征为 Zn 配比逐渐增高到稳定配比值(约 69%), 而来自蓝宝石衬底的 Al 则从较大扩散配比浓度下降

到 $0\sim 5\%$, O 配比基本不变. S2 样品的过渡层略厚于 S1 样品, 这与 S2 样品较快的生长速率, 和我们在 XRD 和 AFM 中测得的 S2 样品的晶粒大于 S1 样品, 生长较为粗糙是一致的. 另外, S1 样品接近表面 10nm 处开始表现出较大的配比变化, Zn 配比从 70% 下降到 50%, O 配比从 25% 下降到 20%, 而 C 配比相应从 0 上升至 20%, 即在薄膜表面 $\text{Zn}:\text{O}:\text{C}$ 达到了 $2:1:1$. 这表明含碳分子、离子严重污染了薄膜表层. 这同样可以从其他部分 CO_2 氧源样品的表面存在炭黑和其较低的透射率(小于 70%)得到佐证. 而 O_2 氧源的 S2 样品表面虽然粗糙, 却未发现明显配比变化, 仅 Zn 配比降低不到 2%; 同时 S2 样品透射率接近 100%.

4 结论

通过对理论模型的阐述和对实验结果的分析, 证实了小尺寸的交流高压离化器件确实能够为 ZnO 薄膜生长提供有效的离化氧源支持, 使用 CO_2 、 O_2 氧源均得到了 ZnO 择优取向单晶薄膜样品. CO_2 氧源由于离化效率较高, 负氧浓度较大, 使得生长速率较慢, 薄膜表面较为平坦, 但表面 C 污染可能影响了薄膜内部质量. XRD 表明 O_2 氧源样品取向更接近(002)衬底取向, 样品内部应力较小, 晶格常数更接近正常化学配比的 ZnO 单晶. 同时还运用 ZnO 薄膜台阶生长模型研究了负氧浓度对生长速率和薄膜质量的影响, 表明最优化负氧浓度的存在是 ZnO 生长中必须考虑的问题.

参考文献

- [1] Chen Yefan, Ko Hang-Ju, Hong Soon-Ku, et al. Morphology evolution of ZnO (0001) surface plasma assisted molecular-beam epitaxy. *Appl Phys Lett*, 2002, 80(8): 1358
- [2] Ye Zhizhen, Chen Hanhong, Liu Rong, et al. Structure and room temperature PL spectra of rf sputtering ZnO thin film. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2001, 22: 1015 (in Chinese) [叶志镇, 陈汉鸿, 刘榕, 等. 直流磁控溅射 ZnO 薄膜的结构和室温 PL 谱. 半导体学报, 2001, 22: 1015]
- [3] 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
- [4] Xu Xueji, Zhu Dingchang. *Gas discharge physics*. Shanghai: Fudan University Press, 1993
- [5] Cho W K, Choi D H, Kim M U. Optimization of the inlet ve-

- locity profile for uniform epitaxial growth in a vertical met-alorganic chemical vapor deposition reactor. International Journal of Heat and Mass Transfer, 1999, 42: 4143
- [6] Jabbour M, Bhattacharya K. A multispecies step-flow model of growth of compound thin films by MOCVD. Thin Solid Films, 1999, 357: 26
- [7] Haga K, Katahira F, Watanabe H. Preparation of ZnO films by atmospheric pressure chemical-vapor deposition using zinc acetylacetone and ozone. Thin Solid Film. 1999, 343/344: 145
- [8] Sekiguchi T, Haga K, Inaba K. ZnO films grown under the oxygen-rich condition. J Cryst Growth, 2000, 214/215: 68
- [9] Emanetoglu N W, Gorla C, Liu Y, et al. Epitaxial ZnO piezoelectric thin films for saw filters. Materials Science in Semiconductor Processing, 1999, 2: 247
- [10] Toshino N, Narihiko M, Tetsuya A, et al. Step-flow MO-VPE of GaN on SiC Substrates. J Cryst Growth, 1998, 195: 41
- [11] Ye Jiandong, Gu Shulin, Zhu Shunmin, et al. The growth and annealing of single crystalline ZnO films by low pressure MOCVD. J Cryst Growth, 2002, 243: 151
- [12] Bagnall D M, Chen Y F, Zhu Z, et al. High temperature excitonic stimulated emission from ZnO epitaxial layers. Appl Phys Lett, 1998, 73(8): 1038
- [13] Lima S A M, Sigoli F M, Jafelicci M Jr, et al. Luminescent properties and lattice defects correlation on zinc oxide. International Journal of Inorganic Materials, 2001, 3: 749
- [14] Chen M, Wang X, Yu Y H, et al. X-ray photoelectron spectroscopy and Auger electron spectroscopy studies of Al-doped ZnO films. Appl Surf Sci, 2000, 158: 134
- [15] Yoon K H, Cho J Y. Photoluminescence characteristics of zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis technique. Materials Research Bulletin 2000, 35: 39

Oxidants in ZnO Thin Film Growth by LP-MOCVD

Chen Tong, Gu Shulin, Ye Jiandong, Zhu Shunmin, Qin Feng, Hu Liqun,
Zhang Rong, Shi Yi and Zheng Youdou

(Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: The experiment proves that plasma ionizing in different oxidants is critically important for depositing the ZnO film. High quality *c*-axis oriented single-crystal films are grown using CO₂ and O₂ as oxidant, respectively. The ionizing efficiency as a function of the exciting potential, pressure for different oxidant gases is calculated. The influences of the concentration of oxygenic ions on the deposition velocity and growth quality are studied theoretically by the step-flow model. Due to the results of XRD, PL, AFM and AES, high ionizing efficiency of CO₂ oxidant gives S1 sample exhibits a lower growth rate and smoother surface. While sample S2, which uses O₂ as its oxidant, obtains high structure properties. This confliction reveals the unavoidable problem of the nonlinear optimization of film properties with respect to the concentration of oxidant ions and contaminations introduced by oxidants.

Key words: ZnO; LP-MOCVD; ionizing

PACC: 8115H

Article ID: 0253-4177(2003)02-0177-06

Chen Tong male, was born in 1979. He is now studying the mechanism and optimization of ZnO thin film growth by MOCVD.

Gu Shulin male, was born in 1965, professor. He is interested in the growth of wide band-gap semiconductor thin films and processing of semiconductor devices.

Received 19 April 2002, revised manuscript received 5 July 2002

© 2003 The Chinese Institute of Electronics