

氧源的射频离子化对 ZnO MOCVD 材料生长与性质的影响*

李 峰[†] 顾书林 叶建东 朱顺明 张 荣 郑有料

(南京大学物理系, 江苏省光电功能材料重点实验室, 南京 210093)

摘要: 在不同温度条件下, 利用低压金属有机源化学气相沉积(LP-MOCVD)系统制备 ZnO 薄膜, 对在氧源离子化和非离子化两种状态下生长的 ZnO 薄膜材料进行了相关的研究比较. 通过 X 射线衍射(XRD)、原子力显微镜(AFM)、低温光致发光谱等方法研究了离子化参数与生长速率、晶体质量、表面结构以及光学特性之间的相互关系, 研究发现射频等离子体离子化对薄膜生长速率等参数有明显的影晌, 通过优化相关离子化实验参数可以极大的改进和提高材料的结构和光学性质.

关键词: 金属有机源化学气相沉积; 光致发光; 离子化

PACC: 6855; 7855; 3485D

中图分类号: TN304

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2007)03-0430-05

1 引言

ZnO 是一种直接带隙半导体材料, 室温下禁带宽度为 3.37eV, 束缚激子能高达 60meV, 是继 GaN 材料之后备受关注的制备短波长发光器件的优选材料^[1]. 高质量 ZnO 薄膜的制备主要采用分子束外延^[2]、金属有机源化学气相外延^[3~6]和脉冲激光沉积^[7]等方法, 其中金属有机源化学气相外延(MOCVD)方法还能得到高质量的单晶外延薄膜^[8,9]. 由于 MOCVD 方法设备简单、成本较低、维护容易, 易于大规模生产而受到更多的关注. 但对 ZnO 生长而言, MOCVD 技术中也存在一些困难, 例如 Zn 源与氧气氛之间激烈的空间预反应使反应室进气一般被设计为两种气流独立进气方式, 从而极大限制反应气氛的混合程度和材料生长的均匀性; 另外由于氧气分子离子化能较高, 故许多 MOCVD 技术中采用射频等离子体离子化的方法^[10~13], 但也有相当多的生长系统并不采用该技术, 而通过衬底高温的能量将氧气分子分解为氧原子或直接采用氧气分子作为反应气^[14]. 以上困难与生长技术的不同导致目前所报道的 MOCVD 生长 ZnO 的反应规律与性质呈现出较大的不同与复杂的变化关系, Bang 等人^[4]得到当温度接近 650°C 时, 生长速率呈下降趋势, 而 Pan 等人^[14]得到生长

速率在高温(650°C 以上)情况下依然有增加的趋势. 基于以上情况, 本文采用自行研制的 LP-MOCVD 生长系统, 研究了在 ZnO 生长过程中氧气的射频离子化对 ZnO 薄膜材料的生长规律、结构与性质的影响.

2 实验

实验中的样品是由 LP-MOCVD 在石英基片上生长得到. 首先对石英基片进行清洗处理, 采用丙酮和酒精进行超声清洗, 然后将基片在 $H_2SO_4 : H_2O_2$ (3 : 1) 溶液中浸泡 10min 取出, 再用氮气吹干. 以 $Zn(C_2H_5)_2$ 作 Zn 源, O_2 作氧源, Ar 作为反应的载气和稀释气体. 在生长过程中金属有机源压力控制为 $9.5 \times 10^4 Pa$, 温度为 10°C. 在本实验生长过程中反应室压力保持为 165Pa, 薄膜的生长温度范围为 200~700°C, 生长时间为 60min.

实验采用 AFM (Digital Instruments Nanoscope III a) 观察薄膜表面结构, 可以了解到颗粒大小和表面粗糙度的变化. 采用 XRD ($CuK\alpha_1$ 辐射源, $\lambda = 0.15405nm$) 测量材料的晶体质量和生长取向. 分别在低温和室温条件下作 PL (He-Cd 激光器, 激发波长 $\lambda = 325nm$) 测量, 实验条件允许的最低温度可以达到 8K. 薄膜在不同条件下的生长速率通过台阶仪 (XP-2) 测量得到. 采用电容射频离子化,

* 国家自然科学基金资助项目(批准号:60276011,60390073)

[†] 通信作者. Email: lifeng311409@163.com

2006-09-28 收到, 2006-11-17 定稿

离化功率为 100W.

3 结果与分析

为了研究氧源的射频离化对生长速率带来的影响,图 1 给出了在不同温度条件下,对应于离化和非离化状态下 ZnO 薄膜的生长速率曲线.如图 1 所示,在非离化状态下,600°C 以下 ZnO 薄膜的生长速率随着衬底温度的升高而增加,600°C 以上,生长速

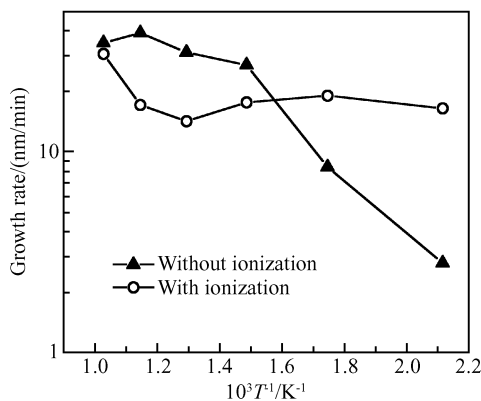


图 1 ZnO 薄膜厚度与生长温度倒数的 Arrhenius 变化曲线
Fig.1 Arrhenius plot of the ZnO growth rate versus reciprocal temperature

率则随之下降.而在 100W 的射频离化功率下,ZnO 薄膜生长呈现出完全不同的规律,随着温度的变化生长速率变化不明显.非离化状态 600°C 以下,生长速率的增加是由于氧分子的分解与反应能力随着温度的增加而增加,同时温度的升高也促使 Zn 的 MO 源的进一步分解,在该温度区间,生长速率由质量扩散所控制,ZnO 生长表面的 Zn 源和氧源的反应能力加强,因此在该温度区间,生长速率会迅速增加,生长速率的激活能为 200meV,略大于 Pan 等人^[14]报道的 140 meV 的数值,这可能与他们所

选的温度区间较宽有关,他们所选择的温度区间为 300~600°C 以上,同时小于 Bang 等人^[4]的 410meV 的报道值.在 400~600°C 区间,生长速率的增加趋缓,Zn(C₂H₅)₂ 的分解已逐渐饱和,其相应的激活能也下降为 80 meV,与 Bang 等人^[4]的报道值 60meV 较一致.而温度超过 600°C 之后,一方面 Zn 源与氧源的反应已经饱和,另一方面 ZnO 生长表面的脱附速率随温度的增加而变得显著,从而使反应速率略呈下降趋势.说明 400~600°C 的温度区间是非离化 ZnO 材料生长的优化区间.离化状态下,实验发现在 600°C 以下区间,ZnO 的生长速率几乎不随衬底温度的变化而变化,说明该射频等离子体已经将氧气分子充分的离化^[11],完全满足了在质量输运区间 ZnO 材料生长对氧原子的需求.生长温度对氧气分子的分解能力或反应能力的增强在这里所产生的贡献可以忽略.与此同时,由实验发现离子 Ar 或 O 对 Zn 的 MO 源的分解能力的提高具有促进作用^[11,15],因此在离化条件下,射频等离子体的存在大大提高了低温下 Zn(C₂H₅)₂ 的分解能力,增加了与氧原子或分子的反应能力,使较低温度下 ZnO 的生长速率较非离化条件下得到了显著的提高.同时这种提高也随着高温能量对生长速率的提高能力变弱,从而使 ZnO 的生长速率在 600°C 以下变化较小.但在较高温度下,如 600°C 以上,生长速率随着温度的增加而快速上升,说明在高温下氧分子分解能力或反应能力的较大提高极大地增加了衬底附近氧的浓度,同时高温也有助于加速氧和有机源之间的反应,从而使 ZnO 的生长速率得到提高,并在较高温度下与非离化样品趋于一致,说明在此温度下,离化产生的原子氧对 Zn(C₂H₅)₂ 的分解能力提高的贡献所占比例已较小.

利用 AFM 研究了 ZnO 薄膜在不同条件下表面形貌的变化.发现薄膜材料的表面粗糙度不仅随着温度变化出现明显的差异,而且离化条件对材料的表面形貌也起着很大的作用,如图 2 和图 3 所示.

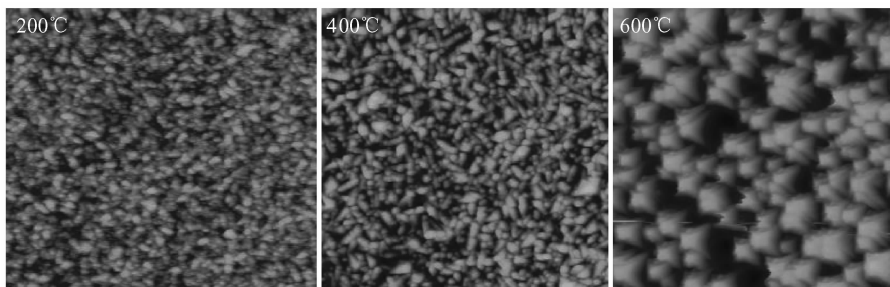


图 2 非离化状态下对应的不同温度得到的 AFM 图片 (5μm×5μm)
Fig.2 AFM images of the surfaces of ZnO films without ionization grown at 200, 400, and 600°C (5μm×5μm)

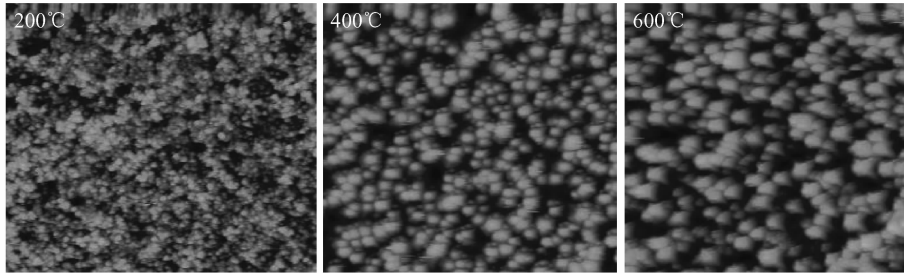


图 3 离化状态下对应的不同温度得到的 AFM 图片($5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$)

Fig.3 AFM images of the surfaces of ZnO films with ionization grown at 200, 400, and 600°C ($5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$)

由图可以清楚地看到,无论是离化状态还是非离化状态,ZnO 薄膜柱状颗粒大小都随温度升高而增大,当温度达到 400°C 时形成薄膜的颗粒状比较明显,特别是在离化条件下.根据 AFM 图片我们将两组样品的表面粗糙度($5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$)列在表 1 中.从表中可知,低温区间,两者粗糙度相对比较接近,而在 600°C,离化状态下的材料表面粗糙度明显减小,表明 600°C 条件下离化产生的氧原子有助于表面平整度的提高,这可能与离化状态下原子氧易于在表面迁移到合适的低能位置有关^[5].同时认为生长表面离子氩和氧的存在也有可能.对生长表面具有一定的腐蚀作用,从而使处于较高能量位置的生长原子或基团容易从表面脱附,使表面平整度得到改进,这从 600°C 生长速率与非离化条件下的较大差距也可得到证明.

表 1 不同条件下的表面粗糙度($5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$)

Table 1 Surface roughness at different conditions ($5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$)

温度/°C		200	400	600
表面粗糙度/nm	离化条件	62.1	237	398
	非离化条件	51	208	711

同时我们对该系列样品的晶体结构与质量也进行了研究,图 4 给出了对离化条件下不同温度样品的 XRD 谱.测量结果显示,所有样品都有(0002)取向的衍射峰,表明样品均具有较强的 *c* 轴取向^[17]. ZnO 的晶体结构也随着温度的升高在 400~600°C 得到改进,呈单晶状态,而在较低和较高的温度下,其他取向的衍射峰出现,表明生长薄膜呈多晶状态.图中显示在离化状态下,当温度达到 500°C 时生长的 ZnO 薄膜材料已经具有较好的择优取向特征,达到 600°C 时择优取向更明显,未发现其他方向的衍射峰,其半宽也相对较小.相对而言,图 5 给出了非离化样品的 XRD 测量结果,其所有样品的(0002)取向衍射峰强度相对较小,半宽较大,样品呈明显的多晶状态,仅在 500~600°C 温度区间薄膜样品具有单晶的取向特征.

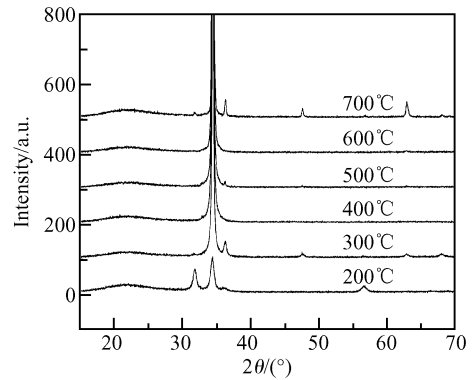


图 4 离化状态下不同生长温度的 XRD 谱

Fig. 4 XRD spectra under different temperatures with ionization

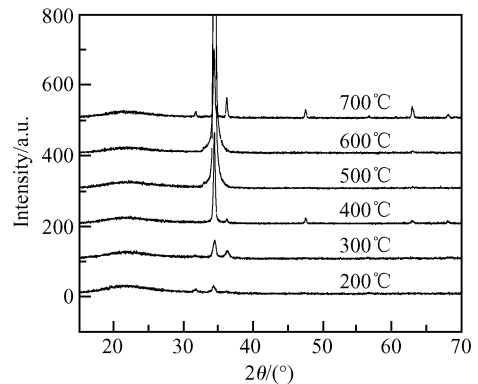


图 5 非离化状态下不同生长温度的 XRD 谱

Fig. 5 XRD spectra under different temperatures without ionization

另外,在室温下对生长样品材料进行 PL 谱测量,无论是离化还是非离化样品,实验测得带边的 PL 发光强度都随着温度的升高而增大.图 6 所示为离化状态下样品的室温光致发光谱.从 PL 图我们得到了关于发光峰强度与峰位随生长温度的变化关系,如图 7 和 8 所示.图 7 显示在低温区间(200~400°C)离化状态比非离化条件下的 PL 强度略大,随着温度的升高,非离化条件下的 PL 强度增加较

快,在 500℃ 以上区间,非离化状态下的 PL 强度大于离化状态下的强度.另外图 8 显示在 200~400℃ 温度区间随着生长温度的升高,带边发光峰位出现了红移,这是由于薄膜中存在纳米晶,当温度到达 400℃ 以上之后,生长得到颗粒尺寸相对比较大,因此 400℃ 以上材料的带边峰位比较接近体材料.这一结果与以前报道的有关 ZnO 薄膜生长温度与光学吸收带边的变化具有一致的规律,但在他们的报道中,没有观察到 PL 谱峰的红移现象^[16].

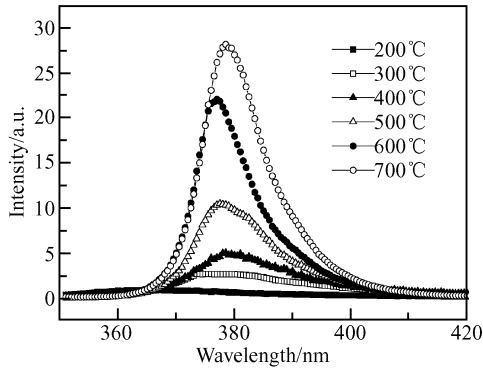


图 6 离化状态下的室温光致发光

Fig.6 PL spectra at room temperature with ionization

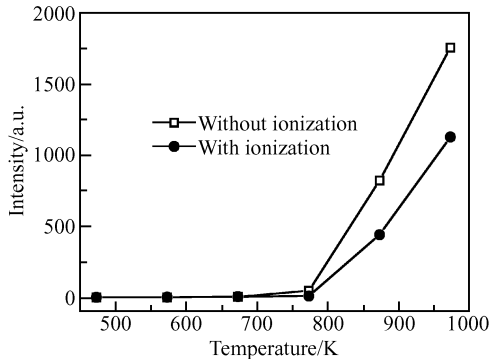


图 7 发光峰值强度随温度变化的情况

Fig.7 Relationship between the intensity of radiation peak and temperature

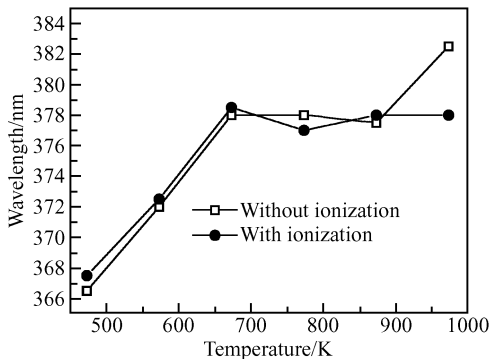


图 8 带边发光峰位随温度变化情况

Fig.8 Relationship between the position band edge peak and temperature

对 600℃ 生长的质量较好的薄膜样品进行了低温 PL 的研究.如图 9 所示,在离化样品中,我们成功的观察到自由激子 I_0 ^[12,17]、施主型束缚激子 I_6 、施主-受主对 (DAP) 及其声子伴线^[18],体现出其非常好的发光性能.但是对非离化样品,未能明显的观察到自由激子、施主型束缚激子两个较强的发射峰,仅观察到了施主-受主对激子发射峰,其声子伴线也非常弱.结果表明在 LP-MOCVD 生长 ZnO 的过程中,射频等离子体可以显著的增强氧分子分解为氧原子的效率,从而极大地提高了 ZnO 材料在光致发光方面的性能.

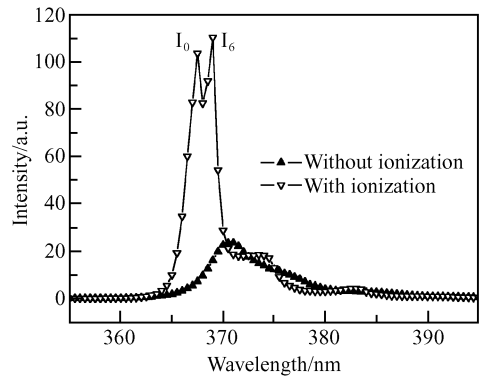


图 9 600℃ 样品的低温 (8K) 光致发光图

Fig.9 PL spectra at 8K of the sample grown at 600℃

4 结论

本文研究了采用 LP-MOCVD 方法制备的 ZnO 薄膜材料的结构和光学性质与氧源的离化条件和生长温度的关系.实验发现氧源的离化使 ZnO 薄膜的生长呈现出不同的生长规律,在较高的生长温度 (500~600℃) 与氧源离化的条件下可以生长出较好的 (0002) 单晶取向的 ZnO 薄膜样品.而当温度增大或降低时, ZnO 薄膜的取向性变差,因此得到的薄膜趋向于多晶. AFM 测量也显示离化状态的 ZnO 薄膜的表面粗糙度小于非离化的条件,说明离化产生的氧原子在表面易于向低能位移动,有利于调整材料的表面平整度.低温 PL 测量显示在离化状态下的薄膜材料中成功观察到了自由激子和施主受激束缚激子的相关峰位,而在非离化条件下的样品中未能观察到,表明等离子体离化产生的氧原子不仅能改进薄膜材料的表面与结构,而且能极大地提高 ZnO 材料在光致发光方面的性能.

参考文献

[1] Yu S F, Yuen C, Lau S P, et al. Zinc oxide thin-film random lasers on silicon substrate. Appl Phys Lett, 2004, 84: 3244

- [2] Fons P, Iwata K, Niki S, et al. Growth of high-quality epitaxial ZnO films on a-Al₂O₃. *J Cryst Growth*, 1999, 201: 627
- [3] Dai Jiangnan, Liu Hechu, Fang Wenqing, et al. Atmospheric pressure MOCVD growth of high-quality ZnO films on GaN/Al₂O₃ templates. *J Cryst Growth*, 2005, 283: 93
- [4] Bang K H, Hwang D K, Lim S W, et al. Effect of growth temperature on the properties of ZnO/GaAs prepared by metalorganic chemical vapor deposition. *J Cryst Growth*, 2003, 250: 437
- [5] Ye J D, Gu S L, Chen T, et al. The growth and annealing of single crystalline ZnO films by low-pressure MOCVD. *J Cryst Growth*, 2002, 243: 151
- [6] Zhou Xincui, Ye Zhizhen, Chen Fugang, et al. Growth of phosphorus doped p type ZnO thin films by MOCVD. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2006, 27(1): 91 (in Chinese) [周新翠, 叶志镇, 陈福刚, 等. MOCVD 法制备磷掺杂 p 型 ZnO 薄膜. *半导体学报*, 2006, 27(1): 91]
- [7] Prasad S V, Walck S D, Zabinski J S. Microstructural evolution in lubricious ZnO films grown by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, 2000, 360: 107
- [8] Kitamura S, Hiramatsu K, Sawaki N. Fabrication of GaN hexagonal pyramids on dot-patterned GaN/sapphire substrates via selective metalorganic vapor phase epitaxy. *Jpn J Appl Phys*, 1995, 34: 1184
- [9] Nam O H, Bremser M D, Zheleva T S, et al. Lateral epitaxy of low defect density GaN layers via organometallic vapor-phase epitaxy. *Appl Phys Lett*, 1997, 71: 2638
- [10] Du G T, Wang J Z, Wang X Q, et al. Influence of annealing on ZnO thin film grown by plasma assisted MOCVD. *Vacuum*, 2003, 69: 473
- [11] Barnes T M, Hand S, Leaf J, et al. ZnO synthesis by high vacuum plasma-assisted chemical vapor deposition using dimethylzinc and atomic oxygen. *J Vac Sci Technol A*, 2004, 22: 2118
- [12] Wang X, Yang S, Wang J, et al. Structural and optical properties of ZnO film by plasma-assisted MOCVD. *Opt Quantum Electron*, 2002, 34: 883
- [13] Lin S S, Huang J L, Lii D F. The effects of rf power and substrate temperature on the properties of ZnO films. *Surface and Coatings Technology*, 2004, 176: 173
- [14] Pan M, Fenwick W E, Strassburg M, et al. Metal-organic chemical vapor deposition of ZnO. *J Cryst Growth*, 2006, 287: 688
- [15] Jiao C Q, DeJoseph C A Jr, Garscadden A. Ion chemistry in diethylzinc. *Inter J Mass Spectrometry*, 2004, 235: 83
- [16] Tan S T, Chen B J, Wsun X, et al. Blueshift of optical band gap in ZnO thin film grown by metal-organic chemical vapor deposition. *J Appl Phys*, 2005, 98: 013505
- [17] 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*, 1999, 85(5): 2595
- [18] Meyer B K, Alves H, Hofmann D M, et al. Bound exciton and donor-acceptor pair recombinations in ZnO. *Phys Status Solidi B*, 2004, 241(2): 231

Effects of Oxygen Source Ionization on the Growth and Properties of MOCVD ZnO Material*

Li Feng[†], Gu Shulin, Ye Jiandong, Zhu Shunming, Zhang Rong, and Zheng Youdou

(Key Laboratory of Photonic and Electronic Materials, Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: ZnO thin films were deposited with low-pressure MOCVD at different substrate temperatures. The effects of oxygen source ionization on the growth and properties of MOCVD ZnO material were investigated. The crystal structure and surface morphology of ZnO films were characterized by X-ray diffraction and atomic force microscopy, respectively. Room temperature and low temperature photoluminescence were used to investigate the optical properties of ZnO. It was found that the ionization of the oxygen source has a marked influence on the growth rate, crystal orientation, surface morphology, and other properties.

Key words: metal organic chemical vapor deposition; photoluminescence; ionization

PACC: 6855; 7855; 3485D

Article ID: 0253-4177(2007)03-0430-05

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 60276011, 60390073)

[†] Corresponding author. Email: lifeng311409@163.com

Received 28 September 2006, revised manuscript received 17 November 2006

©2007 Chinese Institute of Electronics