

衬底温度对常压 MOCVD 生长的 ZnO 单晶膜的性能影响*

熊传兵 方文卿 蒲 勇 戴江南 王 立 莫春兰 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: 以 H_2O 作氧源, $Zn(C_2H_5)_2$ 作 Zn 源, N_2 作载气, 在 50mm $Al_2O_3(0001)$ 衬底上采用常压 MOCVD 技术生长出高质量的 ZnO 单晶薄膜. 用 X 射线双晶衍射、原子力显微镜和光致发光技术对样品进行了综合表征, 报道了 ZnO 单晶膜的 (102) 非对称衍射结果. 研究结果表明, 在 500~700°C 范围内随生长温度升高, ZnO 薄膜的双晶摇摆曲线半峰宽增宽, 表面粗糙度减小, 晶粒尺寸增大, 在衬底温度为 600°C 时生长的 ZnO 膜的深能级发射最弱.

关键词: MOCVD; ZnO; X 射线双晶衍射; 原子力显微镜; 光致发光

PACC: 6855; 8115H; 7360F

中图分类号: TN304.055

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2004)12-1628-06

1 引言

ZnO 是继 GaN 之后的一种新型宽禁带半导体材料(ZnO 的室温禁带宽度为 3.37eV), 之所以近几年来成为国内外研究的热点, 是因为它有鲜明的物理思想为依据. 作为发光材料, ZnO 的激子束缚能高达 60meV, 而 GaN 为 26meV, 这表明 ZnO 的发光效率将可能超过 GaN. Tang 等首次报道了室温下 ZnO 光泵浦紫外激射^[1], 在室温下测得光学增益高达 $320cm^{-1}$, 高于同条件下的 GaN, 显示出 ZnO 是一种很有发展潜力的半导体激光材料. 同时 ZnO 在声表面波、透明电极等方面都有较大的应用潜力, 因此倍受人们的重视.

制备 ZnO 薄膜的方法很多, 有磁控溅射^[2-4]、脉冲激光沉积(PLD)^[5]、金属有机物气相外延(MOCVD)^[6]和分子束外延(MBE)^[7,8]等. 考虑到 ZnO 和 GaN 这两类材料具有非常惊人的相似之处, 如二者具有相同的晶体结构、十分接近的晶格常数和禁带宽度, 在研究初期均有很高的背景载流子浓度, 均难获得 p 型半导体材料等, 所以采用生长 GaN 非常成功的 MOCVD 技术生长 ZnO. 我们充分考虑到 ZnO 和 GaN 的相似性, 自行设计并组装了

生长 ZnO 基材料的 MOCVD 系统, 生长出高质量的 ZnO 单晶膜. 本文报道了用 X 射线双晶衍射(DCXR D)、原子力显微镜(AFM)和光致发光技术(PL)对不同衬底温度下生长的 ZnO 单晶膜进行综合表征的结果.

2 实验

图 1 是自行设计并组装的 ZnO 基 MOCVD 系统示意图. 采用喷淋头将氧源和锌源分别输运到衬底上方 1cm 处混合. 材料生长在常压下进行, 用去离子水(H_2O)为 O 源、二乙基锌(DEZn)为 Zn 源, 用纯度为 7 个 9(7N)的 N_2 为载气, 在 50mm $Al_2O_3(0001)$ 衬底上生长 ZnO. 衬底放在包有 BN 的石墨基座上, 利用高频感应对石墨基座加热. H_2O 和 DEZn 均用高纯 N_2 鼓泡并稀释, 经反应器喷淋头流入反应管中. 采用旋转石墨基座, 提高材料生长的均匀性.

氧源用的 H_2O 是用电阻率为 $18M\Omega \cdot cm$ 的去离子水罐装的. 锌源用英国 Epichem 公司生产的 Adduct 纯 DEZn, 衬底用日本 KYOCERA 公司生产的 50mm $Al_2O_3(0001)$ 免清洗衬底. 生长过程如下: 先通入 H_2 气在 850°C 下加热包有 BN 的石墨基

* 国家高技术研究发展计划专项经费资助项目(编号: 2003AA 302160)

熊传兵 男, 1973 年出生, 工程师, 硕士研究生, 从事 ZnO 发光材料研究工作.

2003-11-05 收到, 2004-01-28 定稿

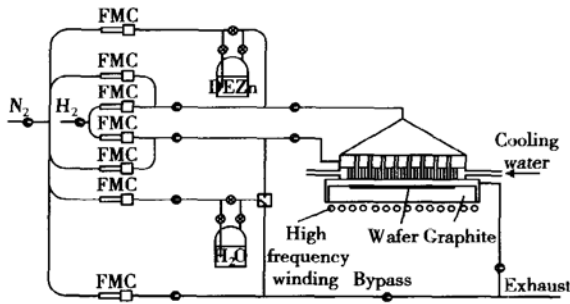


图1 自行研制的生长 ZnO 单晶膜的常压 MOCVD 系统示意图
Fig. 1 Schematic diagram of the home-made atmospheric pressure MOCVD system for ZnO growth

底 30min, 以去除上次实验沉积的 ZnO. 等到反应室温度降到室温放入衬底, 然后反复抽真空和充氮气, 最后充气至常压. 在 H_2 气流环境下 $800^\circ C$ 加热衬底 20min, 以尽量去除表面吸附物. 待衬底在线处理完毕并降温到 $300^\circ C$ 时, 通入 N_2 和 H_2O 源. 温度继续降温到 $150^\circ C$ 后, 将 Zn 源通入反应室生长厚度约为 15nm 的 ZnO 低温缓冲层, 再升温至外延层生长温度, 升温过程中进行 10min 的重新结晶, 最后生长厚度约为 $2\sim 3\mu m$ 的 ZnO 外延层. 生长流程如图 2 所示.

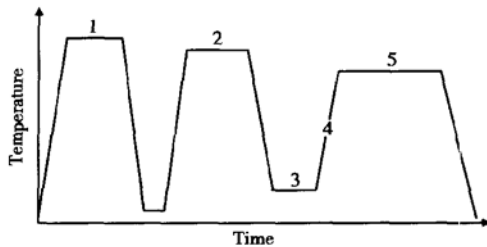


图2 常压 MOCVD 技术生长 ZnO 流程图 (1) $850^\circ C$ 通 H_2 加热石墨基座; (2) $800^\circ C$ 通 H_2 加热衬底; (3) $150^\circ C$ 生长厚度约为 15nm 的 ZnO 低温缓冲层; (4) 在升温过程中缓冲层重新结晶; (5) 生长厚度约为 $2\sim 3\mu m$ 的 ZnO 外延层 30min(样品 A: $700^\circ C$; 样品 B: $600^\circ C$; 样品 C: $550^\circ C$; 样品 D: $500^\circ C$)

Fig. 2 Schematic diagram of ZnO growth process by atmospheric pressure MOCVD (1) Heat treatment of graphite susceptor for 30min in a stream of H_2 at $850^\circ C$; (2) Bake substrate for 20min in a stream of H_2 at $800^\circ C$; (3) Growth of ZnO low-temperature buffer layer; (4) Buffer layer recrystallization; (5) Growth of ZnO epilayer(sample A: $700^\circ C$; sample B: $600^\circ C$; sample C: $550^\circ C$; sample D: $500^\circ C$)

本文制备了 4 个样品, 除了外延层衬底温度不同外(样品 A: $700^\circ C$; 样品 B: $600^\circ C$; 样品 C: $550^\circ C$;

样品 D: $500^\circ C$), 其他生长条件均相同. 4 个样品均未退火, 全为原位生长的 ZnO 薄膜.

采用英国 BEDE 公司生产的 QC-200 型 DCXRD 检测样品的结晶性能, 对 4 个样品的 (002) 面和非对称衍射 (102) 面均做了 $\omega-2\theta$ 和 ω 测试. 采用 AFM 检测样品的表面形貌, 测试范围为 $10\mu m \times 10\mu m$. PL 谱是在室温下测量的, 激发光源是 He-Cd 激光器 325nm 线 (10mW), 发射光经光栅单色仪分光, 由光电倍增管接收后, 通过计算机采样收集数据.

3 结果与讨论

3.1 DCXRD 分析

表 1 是 4 个样品 (002) 面和 (102) 面双晶 XRD 测试结果, (002) 面为对称衍射, (102) 面为非对称衍射. 图 3 是不同衬底温度制备的 ZnO 薄膜的 DCXRD $\omega-2\theta$ 和 ω 图谱.

表 1 不同温度生长的 ZnO 薄膜 DCXRD 测试结果

Table 1 DCXRD parameters of ZnO thin films grown at various temperatures

Sample	FWHM of (002) Plane/($''$)		FWHM of (102) Plane/($''$)	
	$\omega-2\theta$ scan	ω rocking curve	$\omega-2\theta$ scan	ω rocking curve
A ($700^\circ C$)	293	389	727	908
B ($600^\circ C$)	289	368	710	887
C ($550^\circ C$)	285	354	621	711
D ($500^\circ C$)	265	351	568	656

综合 4 个样品的 DCXRD 结果, 从 (002) 面 $\omega-2\theta$ 结果看, 4 个样品的 (002) 面半峰宽 (FWHM) 都在 $300''$ 以下, 表明这 4 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. 我们也进行了 (102) 面非对称衍射, 4 个样品的 FWHM 都在 $908''$ 以下. (102) 面非对称衍射在 GaN 材料质量表征中发挥了重要作用, 是间接判别 GaN 材料中位错密度的有效手段, 并被工业化生产所接受, 作为检测 GaN 基 LED 外延材料质量好坏的主要依据之一. 通常, 蓝宝石衬底上生长的 GaN 外延材料, 其 (102) 面非对称衍射 ω 扫描 FWHM 在 $360\sim 700''$ 之间. 高质量 GaN 外延材料 (102) 面 ω 扫描 FWHM 小于 $420''$ 时, 对应 GaN 基 LED 的反向漏电流小, 器件可靠性高. 和高质量 GaN 材料相比, 本文 ZnO (102) 面 ω 扫描 FWHM 介于 $656\sim 908''$ 之间, 表明提高在蓝宝石衬底上生长的 ZnO 外延材料

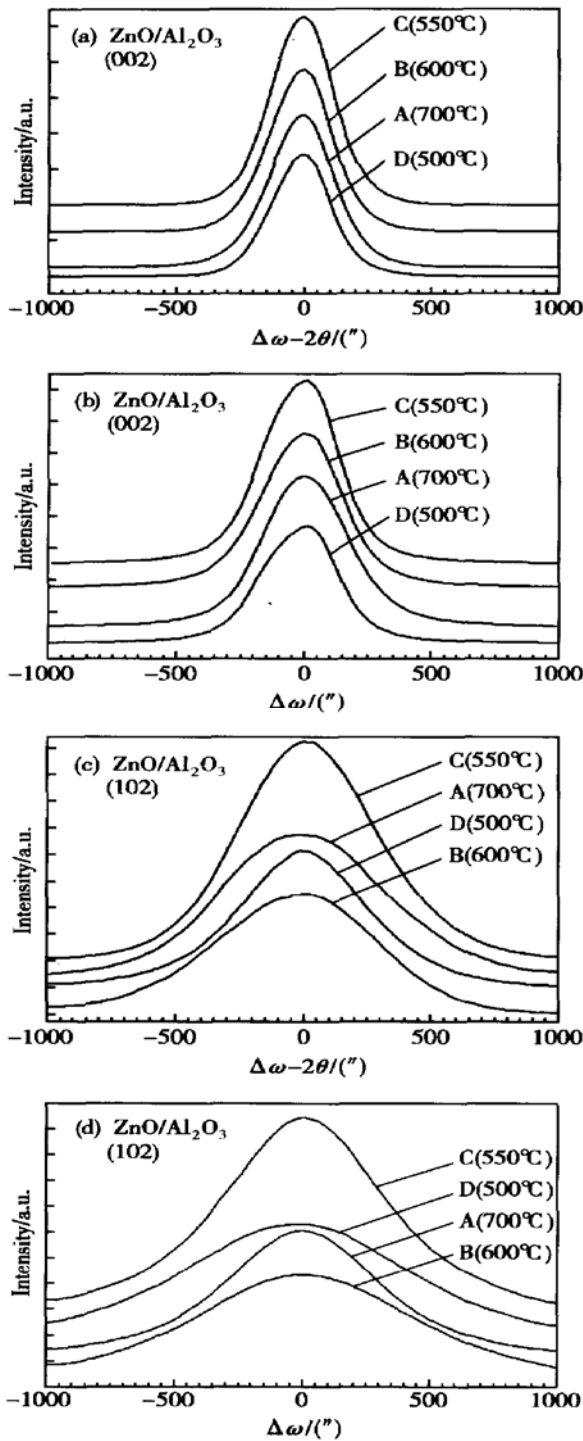


图3 不同衬底温度制备的 ZnO 薄膜的 DCXRD 和测试图谱
Fig. 3 DCXRD $\omega-2\theta$ scans and ω rocking curves of ZnO films grown at various temperature

的质量还有较大发展空间,有待今后优化生长工艺。据了解,到目前为止有关 ZnO 的 (102) 非对称衍射实验结果还未见报道。根据我们从事 GaN 和 ZnO 材料的研究经验认为, ZnO 材料要在今后走向有实

用价值的器件, (102) 非对称衍射研究是十分关键的。

比较 4 个样品的 DCXRD 结果,随着生长温度的升高半峰宽均增宽, (102) 面比(002)面增宽明显。Al₂O₃ 衬底和 ZnO 外延层在 *a*、*c* 两个方向均存在晶格失配和热失配,如表 2 所列。在 ZnO 薄膜生长时,为了弛豫应力会产生失配位错,使薄膜的应变松弛。本文制备的样品生长约 15nm 厚的偏离计量比的缓冲层是为了增加缓冲层的点缺陷,尽量减少失配位错向外延层的延伸。4 个样品的测试结果和众多文献[9~ 11]报道的结果比较,均有优异的结晶性能,说明偏离计量比的缓冲层在阻止位错延伸方面起了重要作用。

表 2 ZnO 和 Al₂O₃ 晶格常数和热膨胀系数

Table 2 Lattice constants and thermal coefficients of ZnO and Al₂O₃

Material	Lattice constant at 20°C/nm	Thermal expansion coefficient at 20~ 1000°C/K ⁻¹
ZnO	$a = 0.32496,$ $c = 0.52065$	$2.9 \times 10^{-6} \perp c\text{-axis},$ $4.75 \times 10^{-6} // c\text{-axis}$
Al ₂ O ₃	$a = 0.4765,$ $c = 1.2982$	$5.0 \times 10^{-6} \perp c\text{-axis},$ $9.03 \times 10^{-6} // c\text{-axis}$

尽管偏离计量比含有大量点缺陷的缓冲层可以在一定程度上阻止位错向外延层延伸,但仍有大量的位错会延伸到外延层直至表面。失配位错的密度与 *c* 轴受压、*a* 向受拉的程度相关,Al₂O₃ 衬底的热膨胀系数和晶格常数都大于 ZnO 薄膜,因此生长温度越高 ZnO 薄膜 *a* 向受拉,*c* 向受压程度越严重,失配位错的密度越大,从缓冲层延伸到外延层的位错越多^[12]。另一方面由于 DEZn 对生长温度很敏感且极易分解,随着生长温度的升高,H₂O 和 DEZn 在达到衬底成膜前的预反应程度增加,从而使晶体质量下降。这可能是随着生长温度升高 DCXRD 的 FWHM 增大、结晶性能下降的原因。

3.2 AFM 分析

图 4 是 ZnO 薄膜 10 $\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ 范围 3D AFM 图像。表 2 是这 4 个 ZnO 样品的晶粒尺寸和粗糙度的 AFM 测试结果。4 个样品的晶粒直径都在 μm 量级,RMS 粗糙度都在 15nm 以下。从图 4 和表 3 的结果可以看出随着生长温度的升高晶粒尺寸增大、表面粗糙度减小;生长温度越高大晶粒吞并小晶粒的情况越明显。

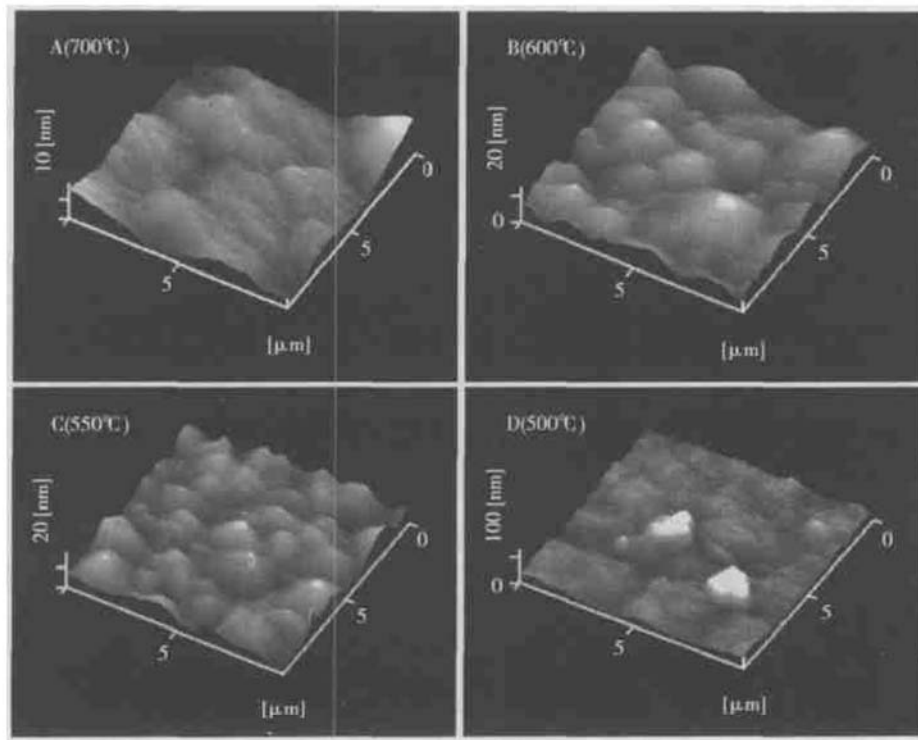


图 4 $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$ 范围 ZnO 薄膜 AFM 图像 (a) 700°C 生长; (b) 600°C 生长; (c) 550°C 生长; (d) 500°C 生长

Fig. 4 $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$ AFM images of ZnO films grown at 700°C (a), 600°C (b), 550°C (c), and 500°C (d)

表 3 不同温度生长的 ZnO 薄膜 $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$ 范围 AFM 结果

Table 3 Some AFM parameters of ZnO thin films

Samples	Grain size			Surface roughness		
	Mean diameter /nm	Mean size /nm ²	STD DEV size /nm ²	RMS /nm	P-V /nm	R _a /nm
A(700°C)	1.600×10^3	1.768×10^6	2.090×10^3	2.451	18.19	1.856
B(600°C)	1.366×10^3	1.460×10^6	1.411×10^3	4.258	26.75	3.386
C(550°C)	1.275×10^3	1.277×10^6	1.255×10^3	4.397	33.44	3.562
D(500°C)	6.350×10^2	3.167×10^5	4.314×10^2	13.49	129.0	8.856

ZnO(002)面是原子最密集能量最低的面,因此表现为 *c* 轴择优取向生长.生长时气态分子在到达薄膜前已经部分地分解,它们在薄膜的表面形成一停滞层,其外延生长受停滞层的扩散速率制约.生长温度较高时“增原子”更容易扩散到薄膜表面,且在较高的温度生长时薄膜内的原子具有足够的能量扩散、迁移和解析,因此生长温度越高薄膜表面更容易获得“增原子”,从而使得晶粒更加粗大.大的晶粒具有更低的表面能,在生长过程中很容易吞并周围的小晶粒^[10],这可能是随生长温度升高晶粒尺寸增大的原因.

在较高的温度下增原子有较大的概率获得更多的激活能,使它不仅能越过鞍点,还可以攀登势能峰并进行长距离的位移,因而更容易长成较小粗糙度

的薄膜.这可能是随生长温度升高表面粗糙度减小的原因^[10].

3.3 室温 PL 谱分析

为了进一步研究样品的光学特性,我们对 4 个均未退火的样品进行了室温 PL 谱的测试,结果如图 5 所示.4 个样品在 377nm (3.29eV) 附近都有一强的紫外发光峰,该峰可归结于自由激子复合发光^[13,14].除了紫外发射峰以外,还出现绿光峰,位置在 520nm (2.38eV) 附近.该峰来自于深能级复合发光,与 O 空位、Zn 间隙等导致的深能级有关^[15].4 个样品 A, B, C 和 D 的紫外峰与绿光峰的强度比分别为 3.7, 40, 4.6 和 4.5,其中 600°C 生长的 B 样品深能级发光最弱,其紫外峰与绿光峰的强度之比最大,表明 B 样品与深能级发射有关的点缺陷浓度小,薄膜成分接近化学计量比.

4 结论

本文用常压 MOCVD 法在 500~700°C 范围内不同温度下生长了 ZnO 薄膜,用 DCXRD, AFM, PL 谱对其性能进行了表征,得出以下结论:

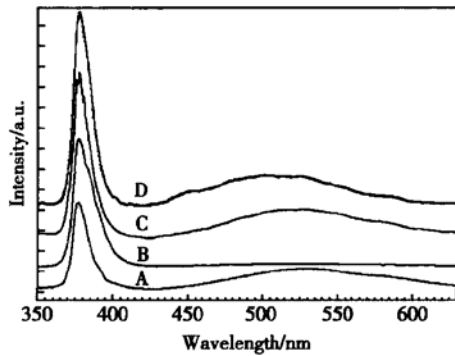


图 5 不同温度生长的 ZnO 薄膜室温 PL 谱

Fig. 5 RT PL spectra of ZnO thin films prepared at various growth temperatures

(1) 用常压 MOCVD 法以 H_2O 为 O 源, DEZn 为 Zn 源, N_2 为载气, $Al_2O_3(0001)$ 为衬底, 可以制得高质量的 ZnO 单晶膜. 4 个均未退火的样品综合性能表征结果表明: 本文报道的材料生长方法和工艺为今后研究具有器件质量水平的 ZnO 外延材料奠定了较好的基础.

(2) 在 $500\sim 700^\circ C$ 范围 ZnO 薄膜 DCXRD 半峰宽随生长温度降低而降低, 表面粗糙度随生长温度升高而降低, 晶粒尺寸随生长温度升高而增大. 样品 PL 谱在 377nm 附近具有强的紫外发光峰, $600^\circ C$ 生长的 ZnO 薄膜绿光峰最弱.

(3) 本文报道的 ZnO 薄膜属 mosaic(马赛克)结构较好的单晶膜.

(4) 本文报道的 ZnO 外延膜的(102)非对称 X 光双晶衍射 ω 扫描 FWHM 介于 656 和 $908''$ 之间. 这一结果和高质量 GaN(102)非对称衍射结果($< 420''$)相比表明: 在提高蓝宝石衬底上生长的 ZnO 外延材料的质量方面还有较大发展空间, 有待今后优化生长工艺.

参考文献

[1] Tang Z K, Wong G K L, Yu P. Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystallite thin films. *Appl Phys Lett*, 1998, 72: 3270
 [2] Stolt L, Hedström J, Kessler J, et al. ZnO/CdS/CuInSe₂ thin film solar cells with improved performance. *Appl Phys Lett*,

1993, 62(6): 597

- [3] Ye Zhizhen, Chen Hanhong, Liu Rong, et al. Structure and PL spectrum of ZnO films prepared by DC reactive magnetron sputtering. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2001, 22(8): 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(8): 1015]
- [4] Wang Qingpu, Zhang Deheng, Xue Zhongying. Photoluminescence of ZnO films deposited on Si substrate by RF magnetron sputtering. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2003, 24(2): 157 (in Chinese) [王卿璞, 张德恒, 薛忠营. 射频磁控溅射 ZnO 薄膜的光致发光. *半导体学报*, 2003, 24(2): 157]
- [5] Vispute R D, Talyansky V, Chooun S, et al. Heteroepitaxy of ZnO on GaN and its implications for fabrication of hybrid optoelectronic devices. *Appl Phys Lett*, 1998, 73(3): 348
- [6] Bethke S, Pan H, Wesseis B W, et al. Luminescence of heteroepitaxial zinc oxide. *Appl Phys Lett*, 1988, 52(2): 138
- [7] 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
- [8] Zu P, Tang Z K, Wong G K L, et al. Ultraviolet spontaneous and stimulated emissions from ZnO microcrystallite thin films at room temperature. *Solid State Commun*, 1997, 103(8): 459
- [9] Bang K H, Hwang D K, Jeong M C, et al. Comparative studies on structural and optical properties of ZnO films grown on c-plane sapphire and GaAs(001) by MOCVD. *Solid State Commun*, 2003, 126: 623
- [10] 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: 126
- [11] Du Guotong, Wang Jinzhong, Wang Xinqiang, et al. Influence of annealing on ZnO thin film grown by plasma-assisted MOCVD. *Vacuum*, 2003, 69: 473
- [12] Wu Ziqin, Wang Bing. *The growth of thin film*. Peking: Science Press, 2001: 118 [吴自勤, 王兵. 薄膜生长. 北京: 科学出版社, 2001: 118]
- [13] Paraguay D M, Estrada D W, Acosta L D R, et al. Growth, structure and optical characterization of high quality ZnO thin films obtained by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, 1999, 350: 192
- [14] Chen Y F, Bagnall D M, Zhu Z Q, et al. Room temperature excitonic stimulated emission from zinc oxide epilayers grown by plasma-assisted MBE. *J Cryst Growth*, 1998, 181: 165
- [15] Vanheusden K, Warren W L, Seager C H, et al. Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO Phosphor powders. *J Appl Phys*, 1996, 79(10): 7983

Effect of Growth Temperature on Properties of Single Crystalline ZnO Films Prepared by Atmospheric MOCVD*

Xiong Chuanbing, Fang Wenqing, Pu Yong, Dai Jiangnan, Wang Li, Mo Chunlan and Jiang Fengyi

(Education Ministry Engineering Research Center for Luminescence Materials and Devices,

Nanchang University, Nanchang 330047, China)

Abstract: High quality ZnO single crystal films are successfully grown on the 50mm (0001) sapphire substrates by atmospheric MOCVD, using H_2O and $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ as O and Zn sources, respectively, and N_2 as carrier gas. The properties of the samples (unannealed) are examined by double crystal X-ray diffraction(DCXRD), atomic force microscopy(AFM), and room temperature PL spectra. The results of ZnO (102) plane ω -rocking curve and ω - 2θ scan are reported too. The influence of growth temperature from 500°C to 700°C on the properties of ZnO thin films is studied. The results show that with the increase of growth temperature the full width at half maximum(FWHM) of DCXRD becomes wider, but the surface becomes smoother, and the grain size becomes larger. The smallest DCXRD FWHM of ZnO(002) plane of the samples is 265''(ω - 2θ scan) and 351''(ω -rocking curve), while the smallest FWHM of ZnO(102) plane is 568''(ω - 2θ scan) and 656''(ω -rocking curve). The smallest RMS roughness of the samples is 2.451nm($10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ area), and the largest mean diameter of grain size of the samples is 1.6 μm . The peak intensity of ultraviolet emission of PL spectra is very strong, while that of the deep level emission (green-yellow band) of the sample grown at 600°C is the weakest.

Key words: MOCVD; ZnO; XRD; AFM; PL

PACC: 6855; 8115H; 7360F

Article ID: 0253-4177(2004)12-1628-06

* Project supported by National High Technology Research and Development Program of China(No. 2003AA 302160)

Xiong Chuanbing male, was born in 1973, engineer, master candidate. He is engaged in the research on ZnO semiconductor materials.

Received 5 November 2003, revised manuscript received 28 January 2004

© 2004 The Chinese Institute of Electronics