

# ZnO/SiC/Si(111) 异质外延\*

朱俊杰<sup>1</sup> 林碧霞<sup>1,2</sup> 姚 然<sup>1</sup> 赵国亮<sup>1</sup> 傅竹西<sup>1,2,†</sup>

(1 中国科学技术大学物理系, 合肥 230026)

(2 中国科学技术大学结构分析开放实验室, 合肥 230026)

**摘要:** 使用 SiC 作为过渡层, 采用自行设计建造的连通式双反应室高温 MOCVD 系统很好地克服了 ZnO 和 SiC 生长时的交叉污染问题, 在 Si 基片上外延出高质量的 ZnO 薄膜. 测量了样品的 XRD 和摇摆曲线, 以及室温下的 PL 谱. 实验结果表明, SiC 过渡层的引入大大提高了 ZnO 薄膜的质量和发光性能, 并有望实现在 Si 上制备 ZnO 单晶薄膜.

**关键词:** 低压 MOCVD; ZnO/SiC/Si; 结构特性; 光致发光

**PACC:** 6855; 7840; 7860H

**中图分类号:** TN304.054

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2004)12-1662-04

## 1 引言

ZnO 是一种直接带隙的宽禁带半导体材料, 其室温下的禁带宽度为 3.36eV, 激子束缚能为 60meV<sup>[1]</sup>, 具有热稳定和化学稳定性强等优点. 自从其紫外发光特性被报道后<sup>[2]</sup>, ZnO 的光电特性更成为研究的热点. 然而, 同质外延价格昂贵, 不利于发展应用. Si 是比较成熟的半导体材料, 作为 ZnO 的衬底, 不仅价格便宜, 而且还有利于器件的光电集成. 但是, Si 与 ZnO 之间存在着较大的晶格失配, 直接在 Si 衬底上制备非常困难. 为了克服这一难点, 研究人员使用了不同的过渡层材料来解决晶格失配问题, 比如 GaN<sup>[3]</sup>, SiO<sub>2</sub><sup>[4]</sup>, Zn<sup>[5]</sup>等.

SiC 也是一种宽禁带半导体材料, 其很多性质均显示它是一种很好的制备 ZnO 薄膜的衬底材料. ZnO 与 SiC 之间的晶格失配小于 ZnO 与 Si 之间的失配, 而 6H-SiC 与 ZnO 之间的晶格失配小于 5%, 这就为得到高质量 ZnO 薄膜提供了条件. 同时, SiC 还具有高击穿场强和高热导率的优点, 可实现对 ZnO p-n 结在高电场激发下的注入式紫外发光, 有

望开拓新型光电器件. 多年前, Johnson 等<sup>[6]</sup>在 SiC 衬底上用 MBE 得到了高质量的 ZnO 薄膜, 然而, 将 SiC 作为 Si 上异质外延 ZnO 的缓冲层, 还未见相关报道. 本文用 SiC 作为过渡层, 利用低压 MOCVD 系统在 Si 衬底上制备 ZnO 薄膜, 并就初步结果作了测量与分析.

## 2 实验

ZnO, SiC 薄膜样品, 均是在自行设计组装的具有高低温双反应室的 MOCVD 系统中制备而得的. 图 1 为所用反应室的结构示意图. 两个反应室通过中间插板阀连接, 在样品制备过程中相互独立, 从而有效避免了半导体材料制备中交叉污染这一致命问题.

Si(111) 衬底在放入预置真空室前, 用多种有机试剂超声清洗, 并在 H<sub>2</sub>O : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 8 : 3 : 1 的混合液中腐蚀掉一些氧化物杂质离子. 同时, 为了去除 Si 表面的 SiO<sub>2</sub>, 在生长前, 将 Si 基片放入 5% 的 HF 中浸泡 1min. 实验中的材料制备过程分两个步骤: 先在 SiC 反应室中, 在 Si 衬底上制备约为

\* 国家自然科学基金重大研究计划(批准号: 90201038)和中国科学院知识创新工程(批准号: KJCX2-SW-04-02)资助项目

朱俊杰 男, 1979 年出生, 博士研究生, 主要从事 MOCVD 设备的维护及其宽禁带半导体薄膜的制备.

† 通信联系人, 电话: 0551-3606004; Email: fuzx@ustc.edu

2003-11-19 收到, 2003-12-26 定稿

©2004 中国电子学会

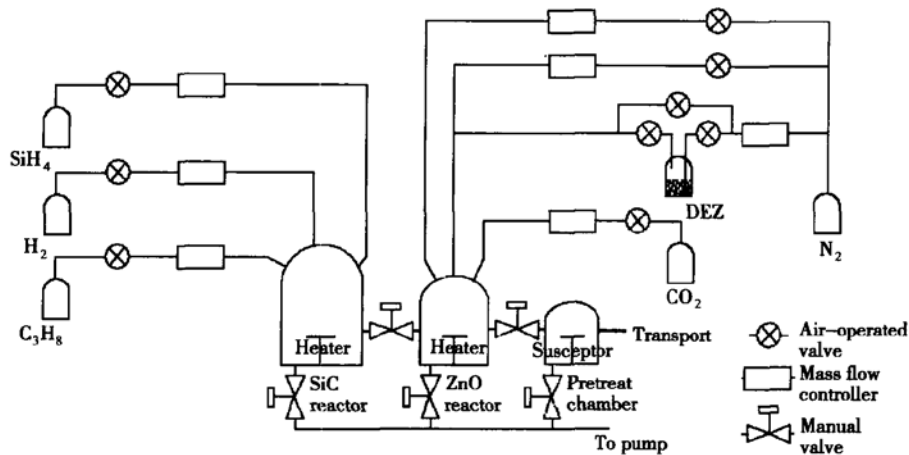


图 1 联通式高低温双反应室 MOCVD 系统结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the double connected LP-MOCVD system

5nm 的 SiC 过渡层; 然后将载有 SiC 过渡层的基片送入 ZnO 反应室, 在其上面外延约 250nm 的 ZnO 薄膜. 在 SiC 过渡层的制备过程中, 利用  $\text{SiH}_4$  和  $\text{C}_3\text{H}_8$  作为反应源, 用高纯的  $\text{H}_2$  作为载气, 生长温度为  $1250^\circ\text{C}$ , 生长速率为  $200\text{nm/h}$ ; 在制备 ZnO 的过程中, 高纯的  $\text{N}_2$  作为载气, DEZn 和  $\text{CO}_2$  作为反应源, 生长温度为  $600^\circ\text{C}$ , 生长速率为  $300\text{nm/h}$ . 由于 DEZn 非常活泼, 常温下便能和氧产生剧烈反应, 而  $\text{CO}_2$  需要在  $150^\circ\text{C}$  以上才与 DEZ 首先化合生成丙酸锌 [ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2$ ], 然后分解成为  $\text{ZnO}^{[7]}$ , 所以其反应比用氧气作为氧源缓慢得多, 可以有效克服匀相反应这一缺点. 同时, 由于反应缓慢, 这种由  $\text{CO}_2$  作为氧源所造成的碳污染对晶格的影响, 几乎可以忽略.

样品 A 和 B 的衬底均为 Si(111), 其中样品 A 为直接在 Si 衬底上淀积 ZnO 薄膜; 样品 B 为具有 5nm SiC 过渡层的 ZnO/SiC/Si 结构. 两个样品在制备完以后, 均在空气中  $700^\circ\text{C}$  退火 1h.

样品的 XRD 测量使用 D/MAX-RA 衍射仪完成; 室温下的光致发光 (PL) 谱使用 325nm 的 He-Cd 激光器作为激发光源.

### 3 结果与讨论

图 2 给出了样品 A 和 B 的 X 射线衍射图及其摇摆曲线. 从图中可以明显看到, 两个样品均只有 ZnO (002) 峰, 而摇摆曲线的半宽却有了很大的差距. 样品 A 没有 SiC 过渡层的 ZnO 薄膜, 其 (002)

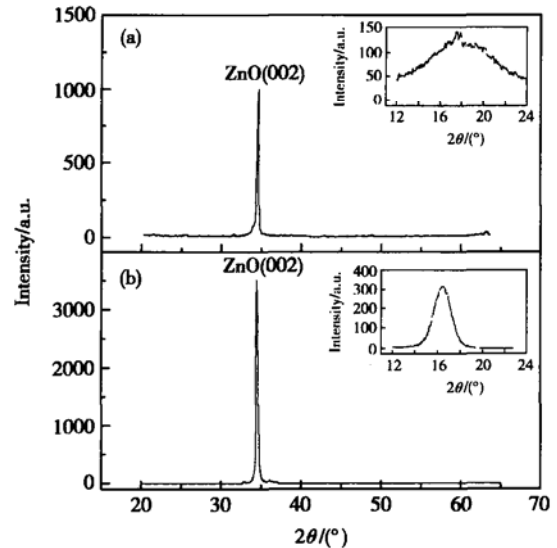


图 2 ZnO 薄膜的 X 射线衍射图 (a) 样品 A; (b) 样品 B

Fig. 2 X-ray diffraction spectra of ZnO films (a) Sample A; (b) Sample B

峰的摇摆曲线半宽大约在  $7^\circ$  左右; 而具有了 SiC 过渡层的样品 B, 其半宽降到了  $1.7^\circ$  左右. 这说明, 在 Si 衬底上制备的 ZnO 薄膜, 当有了一层 SiC 过渡层以后, 其晶格质量有了较大改善. 很大程度上是因为, SiC 过渡层的引入调节了 ZnO 与 Si 衬底之间的晶格失配, 减少了由于晶格失配所造成的各种缺陷. 图 3 为两个样品在室温下的 PL 谱. 可以看到, 发光主要集中在 380nm 处的紫外发射. 而样品 B, 具有 SiC 过渡层的 ZnO 薄膜, 其紫外发射的强度远远超出了没有过渡层的样品 A. 这一带边发射增强的原因, 主要在于它的晶格质量变得完整了. 从图中, 我

们还能发现, 样品 B 在 520nm 处出现了绿光峰, 而这在样品 A 中是没有的. 显然, 绿光峰的出现与 SiC 过渡层有关. Shajahan<sup>[8]</sup> 等人测量了 3C-SiC 的发光光谱, 在 530nm 处出现发光峰. 这和我们样品中出现的绿峰位置符合得很好. 据此, 我们认为样品 B 中的绿峰 SiC 与过渡层有关. 因此, 寻找合适的过渡层和外延层厚度有可能进一步改进 ZnO 薄膜的结构和发光特性.

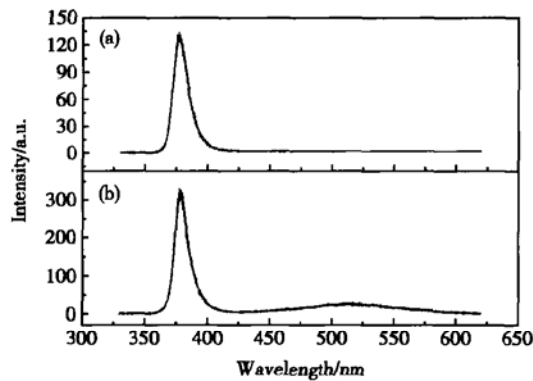


图 3 ZnO 薄膜室温下的光致发光谱 (a) 样品 A; (b) 样品 B

Fig. 3 Photoluminescence spectra of ZnO films (a) Sample A; (b) Sample B

## 4 结论

利用连通式双反应室高温 MOCVD 设备, 在 Si 衬底上成功地制备了具有 SiC 过渡层的高质量 ZnO 薄膜. 通过 XRD 及其摇摆曲线和室温 PL 谱的测量

表明, 在 Si 衬底上生长的具有 SiC 过渡层的 ZnO 薄膜结晶质量有了很大提高, 发光性能也有较大增强. 由此可见, SiC 可以作为一种很好的制备 ZnO 的过渡层材料, 这一发现为实现 Si 衬底上制备出单晶 ZnO 薄膜开辟了新的方向.

## 参考文献

- [ 1 ] Bagnall D M, Chen Y F, Zju Z. Optically pumped lasing of ZnO at room temperature. *Appl Phys Lett*, 1997, 70(17): 2230
- [ 2 ] Yu P, Tang Z K, Wong G K L, et al. Roomtemperature stimulated emission from ZnO quantum dot films. *23rd Int Conf on the Physics of Semiconductors*, 1996, 2: 1453
- [ 3 ] Nahhas A, Kim H K, Blachere J. Epitaxial growth of ZnO films on Si substrates using an epitaxial GaN buffer. *Appl Phys Lett*, 2001, 78(11): 1511
- [ 4 ] Moller F, Buff W. Electromagnetic feed through in Si/ZnO-SAW-devices. *Proceedings of 1992 IEEE Ultrasonics Symposium*, 1992: 245
- [ 5 ] Fu Z X, Lin B X, Liao G H, et al. The effect of Zn buffer layer on growth and luminescence of ZnO films deposited on Si substrates. *J Cryst Growth*, 1998, 193: 316
- [ 6 ] Johnson M A L, Fujita S, Rowland W H, et al. MBE growth and properties of ZnO on sapphire and SiC substrates. *J Electron Mater*, 1996, 25(5): 855
- [ 7 ] Lau C K, Tiku S K, Lakin K M. Growth of epitaxial ZnO thin films by organometallic chemical vapor deposition. *J Electrochem Soc*, 1980, 127(8): 1843
- [ 8 ] Shajahan M, Mo Y H, Nahma K S. Effect of chemical vapor deposition energy sources on the structure of SiC prepared by carbon nanotubes-confined reaction. *J Vac Sci Technol*, 2003, B21(3): 1149

## Hetero-Epitaxy ZnO/SiC/Si by LP-MOCVD\*

Zhu Junjie<sup>1</sup>, Lin Bixia<sup>1,2</sup>, Yao Ran<sup>1</sup>, Zhao Guoliang<sup>1</sup> and Fu Zhuxi<sup>1,2,†</sup>

(1 Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

(2 Structure Research Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

**Abstract:** High qualitical ZnO thin films are deposited on Si(111) substrates by double connected low pressure metal-organic chemical vapor deposition(LP-MOCVD) ,with SiC buffer layer used. The effect of SiC buffer layer on the structure and luminescence properties has been investigated with X-ray diffraction (XRD) and photoluminescence (PL) spectra at room temperature. The full-width at half maximum (FWHM) of rocking curve of ZnO (002) reflection is reduced with SiC buffer layer used. The intensity of luminescence of ZnO films is also increased. In addition, with the SiC buffer layer, green luminescence is appeared which is considered to be from the electron transition from conduction band bottom to the  $O_{zn}$  level formed in the band gap.

**Key words:** LP-MOCVD; ZnO/SiC/Si; structure properties; PL

**PACC:** 6855; 7840; 7860H

**Article ID:** 0253-4177(2004)12-1662-04

\* Project supported by National Natural Science Foundation of China(No. 90201038) , and Knowledge Innovation Program by CAS(No. KJCX2-SW-04-02)

Zhu Junjie male, was borned in 1979, PhD candidate, working on the growth of wide band gap semiconductor films by MOCVD.

† Corresponding author. Tel: 0551-3606004; Email: fuzx@ustc.edu.cn

Received 19 November 2003, revised manuscript received 26 December 2003

©2004 The Chinese Institute of Electronics