

文章编号: 1006 - 0464 (2006) 06 - 0585 - 05

MOCVD 方法在 Cu/Si(111) 基板上生长 ZnO 薄膜

程海英, 王立, 方文卿, 蒲勇, 郑畅达, 戴江南, 江凤益*

(南昌大学 教育部发光材料与器件工程研究中心, 江西 南昌 330047)

摘要:采用常压 MOCVD 方法在 Cu/Si(111) 基板上生长 ZnO 薄膜, 研究了缓冲层的生长温度对 ZnO 外延膜性能的影响。实验通过干涉显微镜、原子力显微镜、高分辨 X 射线衍射仪、光致发光谱仪对样品的表面形貌、晶体结构以及发光性能进行了分析。实验结果表明: ZnO/Cu/Si(111) 外延膜的性能与缓冲层的生长温度有一定关系。当缓冲层温度控制在 400 附近时 ZnO 外延膜 C 轴取向较为明显、晶粒大小较均匀、结构也更为致密, 并且 PL 光谱中与缺陷有关的深能级发射峰也相对较弱。

关键词: ZnO; MOCVD; Cu/Si(111) 基板; X 射线衍射; 光致发光

中图分类号: O484 **文献标识码:** A

ZnO 是一种新型的 II - V 族直接带隙宽禁带半导体材料, 其室温禁带宽度为 3.37 eV、激子束缚能为 60 meV, 在紫外探测器、短波长光电器件等应用上具有很大的潜能^[1-3]。ZnO 薄膜的室温光泵近紫外受激发射现象的报导^[4-6], 掀起了半导体发光材料领域的研究热潮。在 ZnO 材料的外延制备中其衬底材料起着举足轻重的作用。ZnO 单晶衬底是最理想的衬底材料, 但是制备困难, 价格昂贵^[7]; 虽然蓝宝石衬底是目前被广泛应用于 ZnO 薄膜生长的衬底材料, 但其硬度高、导电导热性差、价格偏贵, 不利于其后期的加工和应用; 硅衬底作为一种廉价的衬底材料, 由于其成熟的器件加工工艺、优良的导电导热性而非常诱人。当前如何在 Si 衬底上生长高质量 ZnO 薄膜已成为一个热点研究课题。目前的研究结果表明在 Si 衬底上直接外延 ZnO 薄膜还存在很大困难^[8]。当 Si 衬底直接暴露在氧源中时, 很容易在其表面形成一层无定型的 SiO_x 层, 从而影响了外延 ZnO 薄膜的结晶质量。因此研究人员试图通过引入缓冲层来改善外延膜的结晶性能如: ZnS^[9-11]、Y₂O₃^[12]、SiC^[13]、GaN^[14-15]、AlN^[16-18]、金刚石^[19] 等非金属缓冲层; 还有引入金属缓冲层的很多报导如: Zn^[20-24]、Au^[25]、Ru^[26]、Al^[27-29] 等。在引入金属缓冲层的报导中, 大多数已经获得了择优取向的 ZnO 薄膜, 少数还获得了晶体质量较好的 ZnO^[23] 薄膜。本研究组对用常压 MOCVD 方法在 Si(111) 衬底上生长 ZnO 薄膜进行了一系列的探索。其中采用 AlN 作为插入层, 已成功的在 Si(111) 衬

底上生长出了高质量的 ZnO^[17-18] 薄膜; 还报道了过渡 Al 层的引入对 Si(111) 衬底上生长 ZnO 薄膜的影响研究, 并且也获得了高质量的 ZnO^[29] 单晶膜; 另外我们还尝试用 MOCVD 方法在金属 /Si(111) 模板上进行 ZnO 薄膜的生长研究, 相继报道了采用 Ti^[31]、Ni^[30]、Ag^[32] 的一些结果。本文着重研究了用常压 MOCVD 方法在 Cu/Si(111) 基板上进行 ZnO 薄膜生长时, ZnO 缓冲层的生长温度对外延膜性能的影响。

1 实验

本实验在自制的立式常压 MOCVD 系统中进行, 该系统的具体示意图见文献^[31]。实验步骤分为: Si(111) 衬底的清洗、Cu/Si(111) 基板的制备和 ZnO 外延层的生长。Si(111) 衬底的清洗步骤: 将 Si(111) 衬底先用 H₂SO₄: H₂O₂ (3: 1) 溶液煮泡 10 min, 再用 2% HF 溶液腐蚀 5 min, 接着用去离子水超声清洗, 然后用高纯 N₂ 吹干。将清洗好的 Si(111) 衬底放入磁控溅射系统中, 溅射厚度约为 10 Å 的 Cu 金属层。随后, 实验采用二甲基锌 (DMZn) 作锌源、去离子水 (H₂O) 作氧源, 高纯氮气 (N₂) 作为载气在 Cu/Si(111) 基板上生长 ZnO 外延膜 (其具体生长过程如图 1 所示)。

由于反应室石墨与衬底的表面状态及清洁程度会直接影响到外延薄膜的性能, 因此生长前要进行原位清洗, 即: 首先通 H₂ 在 900 高温下对石墨进行灼烧; 冷却到 100 以下后再放入 Cu/Si(111) 基

收稿日期: 2006 - 08 - 20

基金项目: 863 纳米专项资助项目 (2003AA302160); 863 光电子主题课题资助项目 (2005AA311010)

作者简介: 程海英 (1979 -), 女, 助教, 硕士; *通讯作者: 江凤益 (1963 -), 男, 教授, 博士生导师. E-mail: jiangfy@ncu.edu.cn

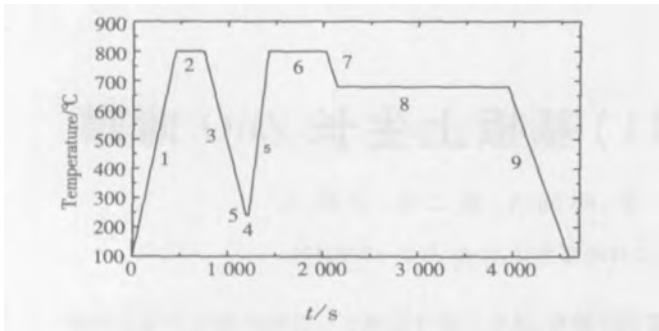


图 1 本文 ZnO 薄膜的生长过程示意图

板进行外延生长。常压 MOCVD 法在 Cu/Si(111) 基板上生长 ZnO 薄膜的具体过程如下: 1、将 Cu/Si(111) 基板转移至常压 MOCVD 反应室内, 将系统升温至 800 ; 2、800 H₂ 气氛中对 Cu/Si(111) 基板进行退火处理, 时间为 5 min; 3、将系统温度从 800 降至缓冲层生长温度; 4、温度降至缓冲层生长温度后, 生长一层较薄的 ZnO 缓冲层; 5、将系统升温至 800 ; 6、800 在 N₂ 气氛中对 ZnO 缓冲层进行重结晶, 时间为 10 min; 7、将系统温度从 800 降至 680 ; 8、在 680 生长 ZnO 外延层 30 min; 9、生长结束后, 降温至 100 以下取出样品。本实验所生长的 ZnO/Cu/Si(111) 外延膜的厚度根据 ZnO 缓冲层生长温度的不同约为 2 ~ 3 μm 不等, 其中 ZnO 缓冲层生长温度为 300、400、500、600 的 4 个样品分别记为 A、B、C、D。

本实验使用的磁控溅射系统为北京创威纳科技有限公司生产的 JS3X - 100B 型溅射台。采用原子力显微镜 (CSPM - 3100) 和干涉显微镜 (Olympus BX51) 对样品进行表面形貌分析; 借助于 X 射线衍射技术 (Bede D1 system 型衍射仪, CuK 1, λ = 0.154 056 nm) 对样品的晶体结构进行分析; 通过光致发光谱对其发光性能进行研究, 光致发光谱的激发源为 He - Cd 325 nm 激光 (10 mW)。实验中所有的相关测试都是在室温条件下进行的。

2 结果与讨论

图 2 为 ZnO/Cu/Si(111) 样品在干涉显微镜下观察到的表面形貌图。样品 A、B、C、D 4 个样品都是以典型的三维模式 (3D) 生长的。在样品 B、C 的表面形貌图中可以观察到大量的较均匀的六角结构 ZnO 颗粒 (其中晶粒尺寸如图所示), 但是在样品 A、D 中则观察到的很少。

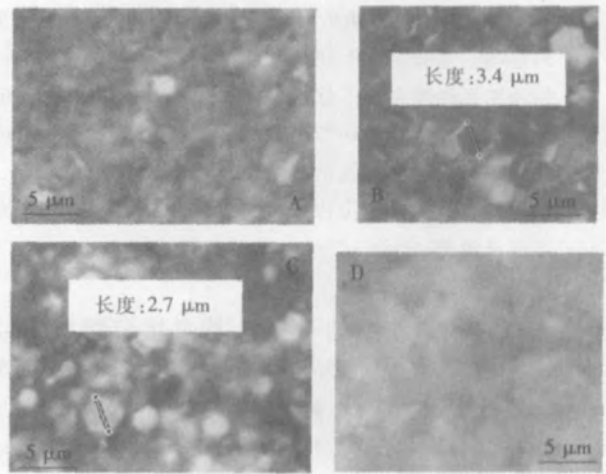
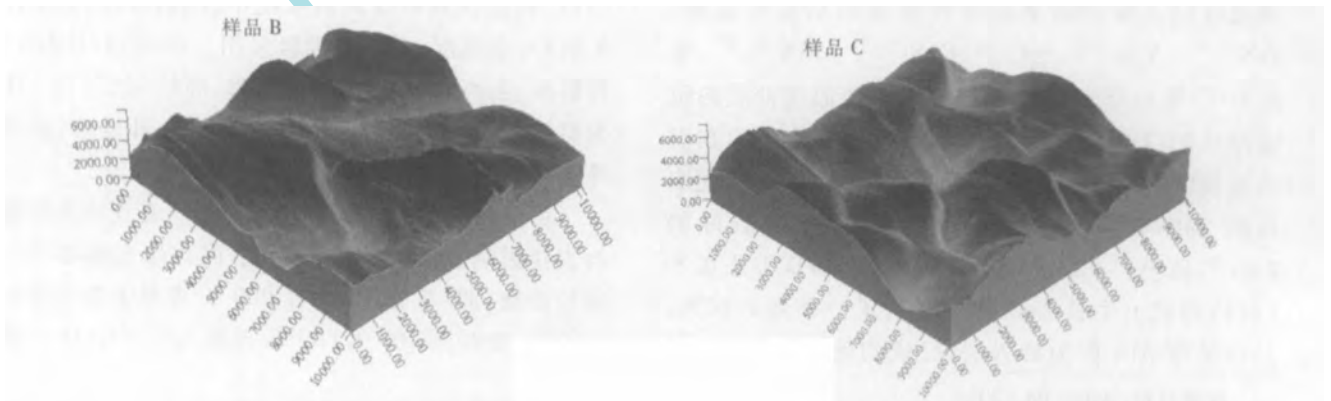


图 2 干涉显微镜下观察到的 ZnO/Cu/Si(111) 薄膜样品表面形貌图

由于 B、C 样品表面较为平整, 为了获得更深层的信息对其作了 AFM 分析。图 3 为样品 B、C 在 10 μm × 10 μm 范围的原子力显微镜扫描图, 从图中我们可以看出样品 B 表面晶粒尺寸相对均匀, 表面粗糙度 (RMS) 相对更小, 晶粒排列更致密, 形状也更规则一些 (可以看出多个小六角)。

从表面形貌来看样品 B、C 要优于样品 A、D。由此可见缓冲层的生长温度对形貌有很大影响, 缓冲层温度在 400 ~ 500 的范围内生长的外延膜的表面形貌特征相对较好。



(a) 三维图像

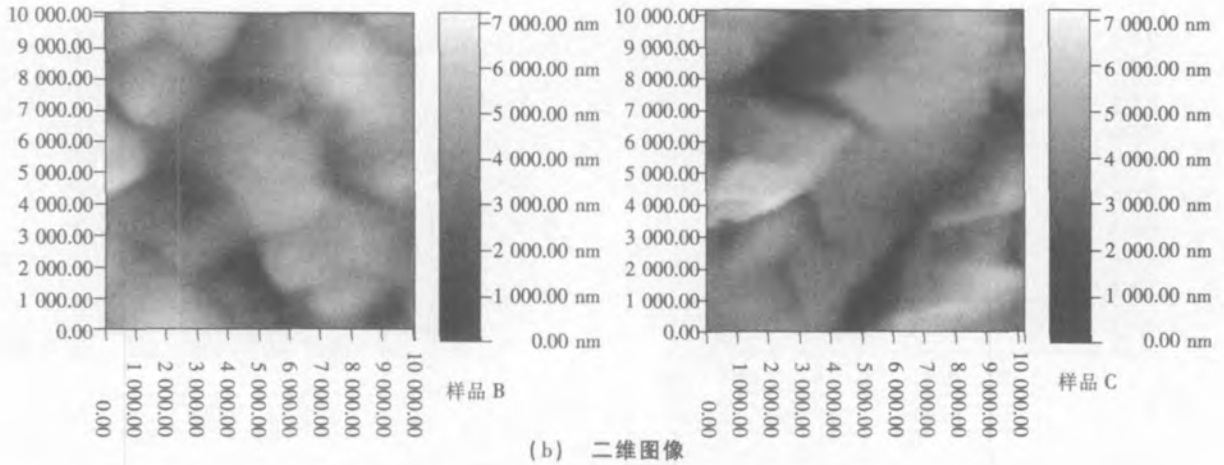


图 3 ZnO/Cu/Si(111) 样品 B、C 的 10 μm × 10 μm 范围原子力显微镜扫描图

图 4 为 4 个样品的 XRD 图, 从图中可以看出样品 B、C 在 ZnO (002) 衍射峰处出现明显的择优取向而且衍射峰的强度也相对较大, 而样品 A、D 则除了出现 ZnO (002) 衍射峰外还出现了较弱的 ZnO (100)、ZnO (101)、ZnO (110) 衍射峰。A、B、C、D 4 个样品 (002) 衍射峰 2θ 分别为 34.52° 、 34.42° 、 34.42° 、 34.46° 相对于 ZnO 体单晶 (002) 衍射峰位 ($2\theta = 34.42^\circ$), 样品 A、D 均向大角度有所偏移。表明样品 A、D 的外延膜因晶格失配和热失配受到应力的作用, 使 C 轴晶格常数变小。而样品 B、C 的应力应变则得到了有效的弛豫, 没有类似现象出现。

该测试结果表明样品 B、C 的结晶性能要明显优于样品 A、D。

图 5 为 A、B、C、D 样品的室温光致发光谱。四个样品均在 515 nm 附近出现了不同强度的绿光峰, 四个样品在 380 nm 附近出现的源于激子跃迁的近紫外发光峰的半峰宽 FWHM 分别为 20、13、14、19 nm。样品 A 中紫外峰强与绿光峰强之比约为 1:2; 样品 B 中紫外峰很强、绿光峰很弱; 样品 C 中紫外峰强与绿光峰强之比约为 3:1; 样品 D 中紫外峰强与绿光峰强之比约为 1:1。从紫外峰的 FWHM 值、发光峰强度以及紫外峰强与绿光峰强之比可以看出

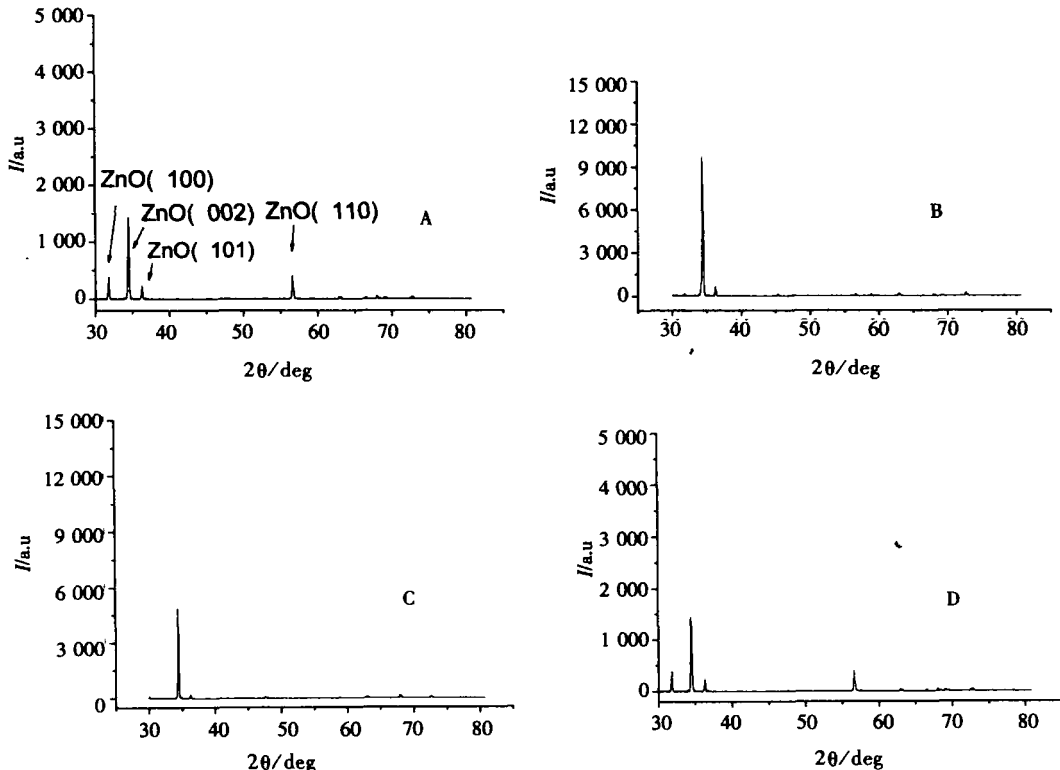


图 4 ZnO/Cu/Si(111) 薄膜样品的 XRD 衍射图

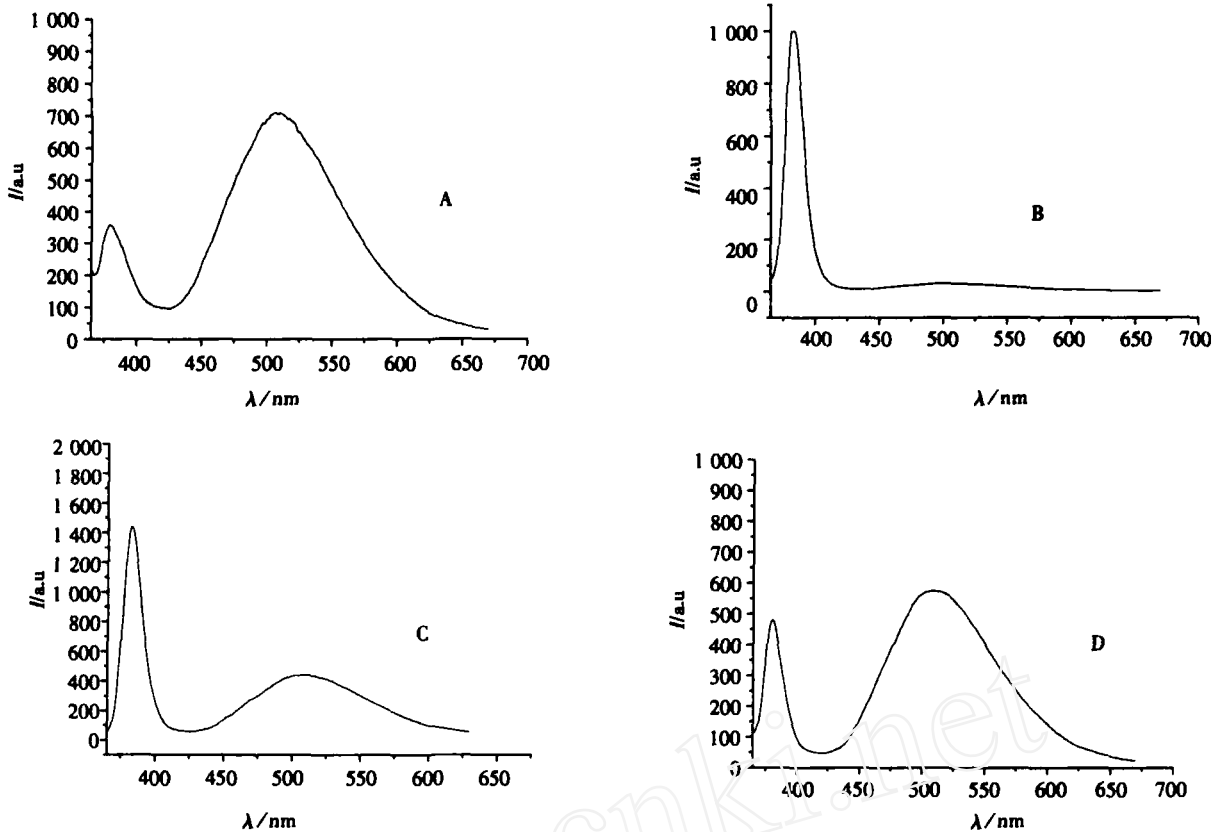


图 5 ZnO/Cu/Si(111)薄膜样品的室温光致发光谱

样品 B 的发光性能也是 4 个样品中最好的。

3 结论

通过对样品表面形貌、结晶性能和发光性能的研究,发现 ZnO/Cu/Si(111)样品外延膜的这些性能与缓冲层的生长温度有一定关系。实验结果表明:缓冲层的生长温度有一个最佳的温度范围。当缓冲层温度太低时,外延膜的 ZnO 晶粒尺寸小并且晶核取向混乱;当缓冲层温度太高时,外延膜呈现严重的三维生长,并会残留大量的缺陷。当缓冲层温度在 400~500 时外延膜 C 轴取向明显变好,特别是在 400 附近 ZnO 外延膜的晶粒大小较均匀、结构也更为致密,与缺陷有关的深能级发射峰很弱。

参考文献:

- [1] Shimizu A, Kanbara M, Hada M, et al ZnO Green Light Emitting Diode[J]. Jpn J Appl Phys, 1978, 17: 1 435 - 1 436
- [2] Srikant V, Clarke D R. On the Optical Band Gap of Zinc Oxide[J]. J Appl Phys, 1998, 83 (10): 5 447 - 5 451.
- [3] Sun Y, Ketterson J B, Wong G K L, et al Excitonic Gain and Stimulated Ultraviolet Emission in Nanocrystalline Zinc - Oxide Powder [J]. Appl Phys Lett, 2000, 77 (15): 2 322 - 2 324.
- [4] Yu p, Tang Z K, Wong G K L, et al 23nd Int Conf on the Physics of Semiconductors[C]. Singapore : World Scientific, 1996: 1 453.
- [5] Tang Z K, Wang G K L, Yu P, et al Room - temperature Ultraviolet Laser Emission From Self - assembled ZnO Microcrystallite Thin Films[J]. Appl Phys Lett, 1998, 72 (25): 3 270 - 3 272
- [6] Ye Fan Chen, Tuan N T, Segawa Y, et al Stimulated Emission and Optical Gain in ZnO Epilayers Grown by Plasma - Assisted Molecular Beam Epitaxy with Buffers [J]. Appl Phys Lett, 2001, 78 (11): 1 469 - 1 474.
- [7] Kazuhiko Kaiya, Kouji Omichi, Naoyuki Takahashi, et al [J]. Journal of Materials Chemistry, 2000, 10: 969 - 972
- [8] Nahhas A, Kim HK, Blachere J. Epitaxial Growth of ZnO Films on Si Substrates Using an Epitaxial GaN Buffer [J]. Appl Phys Lett, 2001, 78 (11): 1 511 - 1 513.
- [9] Miyake A, Kominami H, Tatsuoka H, et al Luminescent Properties of ZnO Thin Films Grown Epitaxially on Si Substrate[J]. Journal of Crystal Growth, 2000, 294: 214 - 215.
- [10] Yoo Y Z, Sekiguchi T, Chikyow T, et al V Defects of ZnO Thin Films Grown on Si as an Ultraviolet Optical Path [J]. Appl Phys Lett, 2004, 84 (4): 502 - 504.
- [11] Onuma T, Chichibu S F, Uedono A, et al Reduced Defect Densities in the ZnO Epilayer Grown on Si Substrates by Laser - assisted Molecular - beam Epitaxy Using a

- ZnS Epitaxial Buffer Layer[J]. Appl Phys Lett, 2004, 85 (23): 5 586
- [12] Lin C W, Cheng T Y, Chang L, et al Chemical Vapor Deposition of Zinc Oxide Thin Films on Y_2O_3/Si Substrate[J]. Phys Stat Sol C, 2004, 1 (4): 851 - 855.
- [13] Zhu J J, Lin B X, Sun X K, et al Heteroepitaxy of ZnO Thin Film on Si(111) Substrate Using a 3C - SiC Buffer Layer [J]. Thin Solid Film, 2005, 478 (1 - 2): 218 - 222
- [14] O leynik N, Dadgar N, Blasing J, et al Metal Organic Vapor Phase Epitaxy of ZnO on GaN/Si(111) Using Tertiary - Butanol as O - Precursor [J]. Jpn J Appl Phys, 2003, 428 (1): 7 474 - 7 477.
- [15] Nahhas A, Kim H K, Epitaxial Growth of ZnO Films on Si Substrate Using an Epitaxial GaN Buffer [J]. Appl Phys Lett, 2001, 78 (11): 1 511 - 1 513.
- [16] Jina C, Narayan R, Tiwarib A, et al Epitaxial Growth of Zinc Oxide Thin Films on Silicon [J]. Material Science and Engineering B, 2005, 117: 348 - 354.
- [17] Wang L, Pu Y, Chen Y F, et al MOCVD Growth of ZnO Films on Si (111) Substrate Using a Thin AlN Buffer Layer[J]. Crystal Growth, 2005, 284: 459 - 463.
- [18] 郑畅达, 王立, 方文卿, 等. ZnO/AlN/Si(111) 薄膜的外延生长和性能研究 [J]. 光学学报, 2006, 26 (3): 463 - 466.
- [19] 赵佰军, 杨洪军, 王新强, 等. MOCVD 法生长 SAWF 用 ZnO/Diamond/Si 多层结构 [J]. 发光学报, 2004, 25 (3): 313.
- [20] 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 Substrate[J]. J Cryst Growth, 1998, 19 (3): 31.
- [21] Fujita M, Kawamoto N, Tatsumi T, et al Molecular Beam Epitaxial Growth of ZnO on Si Substrate Using O Zone as Oxygen Source[J]. Jpn J Appl Phys, 2003, 42 (1): 67.
- [22] Kawamoto N, Fujita M, Tasumi T, et al Growth of ZnO on Si Substrate by Plasma - Assisted Molecular Beam Epitaxy [J]. Jpn J Appl Phys, 2003, 428 (1): 7 209 - 7 212
- [23] Fujita M, Kawamoto N, Sasajima M, et al Molecular Beam Epitaxy Growth of ZnO Using Initial Zn Layer and MgO Buffer Layer on Si(111) Substrates[J]. J Vac Sci Technol B, 2004, 22 (3): 1 484.
- [24] Lee D Y, Choi C H, Kim S H, et al Growth and Characterization of ZnO Film on Si(111) Substrate by Helicon Wave Plasma - Assisted Evaporation [J]. J Cryst Growth, 2004, 268: 184 - 191.
- [25] Li Y J, Duan R, Shi P B, et al Synthesis of ZnO Nanoparticles on Si Substrates Using a ZnS Source [J]. J Cryst Growth, 2004, 260 (3 - 4): 309.
- [26] Lin W T, Lee C H, Highly Oriented ZnO Thin Films Deposited on Ru/Si Substrates[J]. Thin Solid Films, 1999, 353 (1 - 2): 12.
- [27] Yoon K H, Choi J W, Lee D H. Characteristics of ZnO Thin Films Deposited onto Al/Si Substrates by rf Magnetron Sputtering [J] Thin Solid Films, 1997, 302 (1 - 2): 116.
- [28] Yuan G D, Ye Z Z, Zhu L P, et al Gold Schottky Contacts on N - type ZnO Thin Films with an Al/Si(100) Substrates[J]. J Cryst Growth, 2004, 268 (1 - 2): 169.
- [29] Cheng Y F, Jiang F Y, Wang L, et al Structural and Luminescent Properties of ZnO Epitaxial Film Grown on Si (111) Substrate by Atmospheric - pressure MOCVD [J]. J Cryst Growth, 2005, 275 (3 - 4): 486.
- [30] 李冬梅, 李, 苏宏波, 等. MOCVD 方法在 Ti/Si(111) 模板上生长 ZnO 薄膜的研究 [J]. 人工晶体学报, 2006, 35 (1): 63 - 65.
- [31] 方芳, 王立, 方文卿, 等. MOCVD 方法在 Ni/Si(111) 模板上生长 ZnO 薄膜 [J]. 南昌大学学报 (理科版), 2006, 30 (1): 56 - 58.
- [32] 邵碧琳, 江风益, 戴江南, 等. 常压 MOCVD 在 Ag/Si(111) 模板上生长 ZnO 薄膜及其性能研究 [J]. 光学学报, 2006, 26 (7): 1 115 - 1 118.

MOCVD Growth of ZnO Thin Films on Cu/Si(111) Template

CHENG Hai-ying, WANG Li, FANG Wen-qing, PU Yong, ZHENG Chang-da, DA I Jiang-nan, JIANG Feng-yi

(Education Ministry Engineering Research Center for Luminescence Materials and Devices,
Nanchang University, Nanchang 330047, China)

Abstract: ZnO thin films were grown on Cu/Si(111) template by atmospheric pressure MOCVD. The effect of the growth temperature of buffer layer on the properties of ZnO films was studied. The surface morphology of ZnO films was investigated by interference microscopy and atomic force microscopy. The structural properties were studied by X - ray diffraction. And the optical properties were investigated by room temperature photoluminescence. It was found that the properties of ZnO/Cu/Si(111) thin films were relevant to the growth temperature of buffer layer. The ZnO thin film with a buffer layer grown at 400 °C exhibits strong c - axis orientation, and shows good structure with uniform grain sizes. The deep level emission in the room temperature photoluminescence spectrum is very weak.

Key words: ZnO; MOCVD; Si substrate; X - ray diffraction; photoluminescence