

文章编号: 0253-2239(2006)03-0463-4

ZnO/AlN/Si(111)薄膜的外延生长和性能研究*

郑畅达 王立 方文卿 蒲勇 戴江南 江凤益**

(南昌大学材料科学研究所教育部发光材料与器件工程研究中心, 南昌 330047)

摘要: 用常压金属化学气相沉积法(MOCVD)在 Si(111)衬底上制备了马赛克结构 ZnO 单晶薄膜。引入低温 AlN 缓冲层以阻止衬底氧化、缓解热失配和晶格失配。薄膜双晶 X 射线衍射 $2\theta/\omega$ 联动扫描只出现了 Si(111)、ZnO(000 l)及 AlN(000 l)的衍射峰。ZnO/AlN/Si(111) 薄膜 C 方向晶格常量为 0.5195 nm,表明在面方向处于张应力状态;其对称(0002)面和斜对称(10 $\bar{1}$ 2)面的双晶 X 射线衍射 ω 摇摆曲线半峰全宽分别为 $460''$ 和 $1105''$;干涉显微镜观察其表面有微裂纹,裂纹密度为 20 cm^{-1} ; $3\text{ }\mu\text{m}\times 3\text{ }\mu\text{m}$ 范围的原子力显微镜均方根粗糙度为 1.5 nm;激光实时监测曲线表明薄膜为准二维生长,生长速率 $4.3\text{ }\mu\text{m/h}$ 。低温 10 K 光致发光光谱观察到了薄膜的自由激子、束缚激子发射及它们的声子伴线。所有结果表明,采用金属化学气相沉积法并引入 AlN 为缓冲层能有效提高 Si(111)衬底上 ZnO 薄膜的质量。

关键词: 薄膜光学; ZnO/AlN/Si 薄膜生长; 常压金属化学气相沉积法; 在线监测; 结构性能; 光致发光
中图分类号: O484.1 文献标识码: A

The Growth and Properties of ZnO Film Grown on Si(111) Substrate with AlN Buffer by MOCVD

Zheng Changda Wang Li Fang Wenqing Pu Yong Dai Jiangnan Jiang Fengyi

(Institute for Material Science Research, Nanchang University, Engineering Research Center for Luminescence Materials and Devices of Education Ministry, Nanchang 330047)

Abstract: Monocrystalline ZnO films with mosaic structure are successfully grown on Si(111) substrate by atmospheric-pressure metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD). Low-temperature AlN buffer layer is introduced between the films and substrate to protect the substrate from being oxidized and eliminate the thermal and crystals lattice mismatch. Only appear diffraction peaks of Si(111) plane, ZnO(000 l) index planes and AlN(000 l) index planes [including the (0002) and (0004) planes] in double-crystal X-ray diffraction $2\theta/\omega$ scanning curve. The lattice constant of C direction is $0.5159\text{ }\mu\text{m}$, which indicates ZnO film is suffering from the tensile stress. The full wide of half maximum (FWHM) of ZnO(0002) and ZnO(10 $\bar{1}$ 2) double-crystal X-ray diffraction ω -scan peaks are $460''$ and $1105''$ respectively. The crack density of ZnO surface is only 20 cm^{-1} by optical microscope graph determination. Mean square root roughness is 1.5 nm from the $3\text{ }\mu\text{m}\times 3\text{ }\mu\text{m}$ atomic force microscope scanning graph. The in-situ laser reflectance trace shows that a quasi-two-dimensional growth mode is obtained and the growth rate is $4.3\text{ }\mu\text{m/h}$. Free exciton emission and binding exciton emission accompanied by their longitudinal optical phonon replicas are observed from the photoluminescence (PL) spectrum at 10 K. All the results show that AlN buffer layer is an effective route to obtain high quality ZnO film on Si(111) substrate by MOCVD.

Key words: thin film optics; ZnO/AlN/Si film growth; atmospheric-pressure metal-organic chemical vapor deposition; in-situ monitor; structure properties; photoluminescence

1 引 言

ZnO 为宽禁带直接带隙化合物半导体材料。其室温禁带宽度 3.37 eV,是制备紫外光电器件的

理想候选材料^[1~3]。60 meV 的激子束缚能和 1.8 nm 的激子半径,使其显示出强的非线性光学特性,非常有利于制作紫外光电子器件、光子开关等激

* 国家 863 计划纳米专项课题(2003AA302160)和电子信息产业发展基金资助(2004125)助课题。

作者简介: 郑畅达(1979~),男,江西余干人,硕士研究生,主要从事宽禁带半导体材料研究。E-mail: yachenda@163.com

** 通信联系人。E-mail: jianfy@vip.163.com

收稿日期: 2005-03-23; 收到修改稿日期: 2005-06-28

子型器件^[4,5]。特别是 ZnO 薄膜的室温光抽运近紫外受激发射现象的发现^[6,7],使得这一领域备受科研人员的关注。蓝宝石(α -Al₂O₃)是被广泛应用于生长 ZnO 薄膜的衬底材料。但由于硬度高、导电性和导热性差等特点,对后期的器件加工和应用带来很多不便。而价格便宜的硅衬底由于有着优良的导热、导电性能和成熟的器件加工工艺等优势,能很好地解决这些问题,并能为以后 Si 基光电子集成技术打下基础。但在 Si 衬底上直接外延 ZnO 薄膜又存在很大的困难:如氧源对 Si 的氧化, Si 和 ZnO 之间的巨大热失配和晶格失配等。包括金属层^[8~10]、Y₂O₃^[11]、ZnS^[12]、SiC^[13]、GaN^[14,15]、AlN^[16]等都被用作缓冲层以提高薄膜的晶体质量。Jin 等^[16]报道用 PLD 方法以 AlN 为缓冲层生长出择优取向的 ZnO 薄膜,但没有薄膜结晶性能的具体报道。

通过在衬底上沉积 1 nm 的金属 Al 层,成功地在 Si(111)上生长出 ZnO 马赛克结构单晶膜,薄膜(0002)面的双晶 X 射线衍射(DCXRD) ω 摇摆曲线半峰全宽在 0.2°~0.3°之间,表面有较多微裂纹^[10]。本文报道了我们用常压金属化学气相沉积法方法以 AlN 为缓冲层在 Si(111)衬底上生长 ZnO 薄膜的方法及其性能分析。

2 实 验

实验在自制的立式常压金属化学气相沉积法反应管内进行,其中 AlN 缓冲层在托马斯-斯宛(Thomas Swan)低压金属化学气相沉积法设备内生长。生长前先对 Si 衬底清洗:H₂SO₄:H₂O₂(体积比 3:1)溶液煮泡 10 min、稀 HF 酸溶液腐蚀 10 min,用去离子水冲洗干净,高纯氮气吹干。第一步将衬底放入低压金属化学气相沉积设备内生长 AlN 缓冲层:先在 1100 °C、H₂ 气氛下原位热处理 10 min 以清除表面氧化层,然后沉积 20 nm 的 AlN 缓冲层,铝源和氮源分别为三甲基铝(TMAI)和高纯氨气(NH₃)。第二步将 AlN/Si(111)模板转移至自制常压金属化学气相沉积设备内外延 ZnO 薄膜:先在 300 °C 下沉积 40 nm 的 ZnO 缓冲层,接着升温至 850 °C 原位退火 20 min,最后降温至 680 °C 进行 ZnO 外延 30 min。氧源和锌源分别为水(H₂O)和二乙基锌(DEZn)。常压金属化学气相沉积设备配备了 635 nm 的激光干涉仪,能对薄膜生长进行实时监测。

采用干涉显微镜(Olympus BX51 型显微镜)和原子力显微镜(AFM)对样品进行表面形貌分析;

采用 X 射线衍射技术(Bede D1 system 型衍射仪)对样品的晶体结构、结晶性能进行分析,X 射线源为 Cu K α 1($\lambda=0.154056$ nm)。最后用 He-Cd 325 nm 激光为激发源(10 mW),分析了薄膜的低温 10 K 和室温光致发光性能。

3 结果与讨论

图 1(a)为薄膜 X 射线衍射 $2\theta/\omega$ 联动扫描衍射曲线,分别出现了硅衬底(111)方向、ZnO 外延层及 AlN 缓冲层的衍射峰。ZnO 只出现了(000 l)方向的(0002)和(0004)晶面的两重衍射峰,没有其他方向的衍射出现,表明 ZnO(000 l)方向的晶面和 Si(111)面平行,薄膜为 C 轴择优取向。通过(000 l)方向的两重衍射峰位间距可精确算出 AlN 缓冲层和 ZnO 外延层 C 方向的晶格数,对六方铅锌矿结构晶体:

(0002)面的衍射方程:

$$2d_{(0002)} \sin \theta_{(0002)} = \lambda, \text{ 也即 } c \sin \theta_{(0002)} = \lambda,$$

(0004)面的衍射方程:

$$2d_{(0004)} \sin \theta_{(0004)} = \lambda, \text{ 也即 } \frac{c}{2} \sin[\theta_{(0002)} + \Delta\theta] = \lambda,$$

式中 $\Delta\theta$ 为(0002)面和(0004)面衍射峰位的间距, λ 为 X 射线波长。从图 1(a)中 $\Delta\theta_{\text{ZnO}} = 19.125^\circ$,代入方程组算得: $c_{\text{ZnO}} = 0.5195$ nm; $\Delta\theta_{\text{AlN}} = 20.850^\circ$,得 $c_{\text{AlN}} = 0.4862$ nm。两者 c 方向的晶格常量均小于体单晶或自由状态下 ZnO($c = 0.5207$ nm)和 AlN($c = 0.4982$ nm)的值,说明 ZnO 和 AlN 都处于张应力状态。这主要是由于 Si 衬底和 AlN 缓冲层及 ZnO 外延层间热膨胀系数不同而引起的。

图 1(b)为 ZnO 对称(0002)和斜对称(10 $\bar{1}2$)面的双晶 X 射线衍射 ω 摇摆曲线。 $\omega(0002)$ 的半峰全宽为 460",小于以前报道的 Si 上蒸发 Al 生长的 ZnO 薄膜的结果^[10]。关于 Si 衬底上 ZnO 薄膜 $\omega(0002)$ 的半峰宽,Zhu 等^[13]的报道为 1.11°(3996"),Kawamoto 等^[8]的报道为 0.23°(828"),Lee 等^[9]的报道为 0.75°(270"),Yoo 等^[12]报道为 0.25°(900"),而 Oleynik^[14]报道在 0.5 μm 的 GaN/Si 上生长 ZnO 的半峰全宽为 720",据我们所知这是已有文献报道的最小值。所有这些值均远大于本文的 460",证明 AlN 缓冲层是一种能有效的提高 Si 上 ZnO 薄膜结晶性能的途径。图 1(b)中,斜对称 $\omega(10\bar{1}2)$ 的半峰全宽为 1105",明显大于对称 $\omega(0002)$ 半峰全宽,表明在面(0002)面的扭曲程度比去面(1000)面的倾斜程度大。文献中,我们还没有看到有硅衬底上生长 ZnO 薄膜的斜对称面摇摆曲线结果。

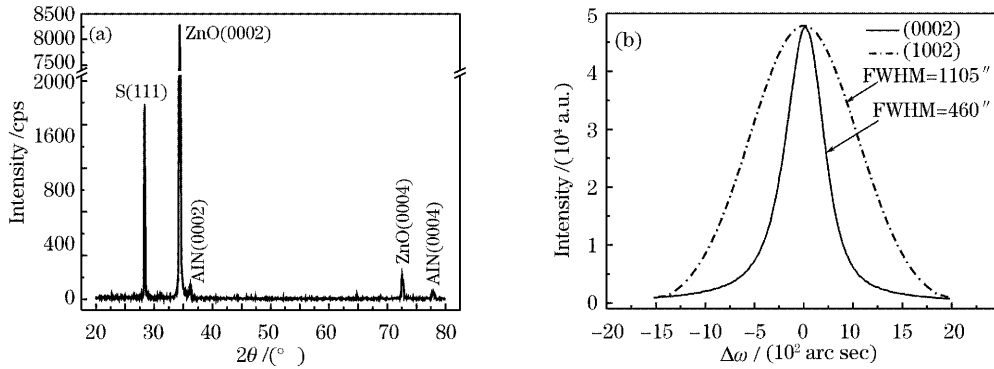


图1 ZnO/AlN/Si薄膜的X射线衍射图。(a) $2\theta/\omega$ 联动扫描衍射曲线, (b) ω 摇摆曲线

Fig. 1 X-ray diffraction spectra of ZnO/AlN/Si film. (a) $2\theta/\omega$ scanning diffraction curve, (b) ω -rocking curve

自制常压金属化学气相沉积法系统配备的实时激光干涉监测装置,能对薄膜生长过程实施在线监测。图2为整个生长的干涉曲线。主要有低温缓冲层生长、缓冲层退火、外延层生长三个区间。从图中看,外延生长区间出现了规则的干涉条纹,证明生长为一个准二维过程;振荡峰值的逐渐变小,表明薄膜表面粗糙度在变大。在30 min的外延时间里,共出现了13个干涉周期,则每一个干涉周期的时间为138 s。曲线的每一个干涉周期和一定厚度的薄膜 d 是相对应的:

$$2nd = \lambda,$$

式中 n 为薄膜的折射率, λ 为激光波长。ZnO 的折射率取 2.0, 则 d 为 $635 \text{ nm}/(2 \times 2) = 158.8 \text{ nm}$ 。乘以 13 个周期, 得到薄膜厚度 $2.06 \mu\text{m}$ 。每一个干涉周期的厚度除以周期时间得到生长速率为 $158.8 \text{ nm}/138 \text{ s} \approx 1.2 \text{ nm/s}$, 也即 $4.3 \mu\text{m/h}$, 生长速率明显大于文献[8, 15]的报道值。高生长速率且晶体质量良好这一特点, 对今后规模化生产是十分有利的。

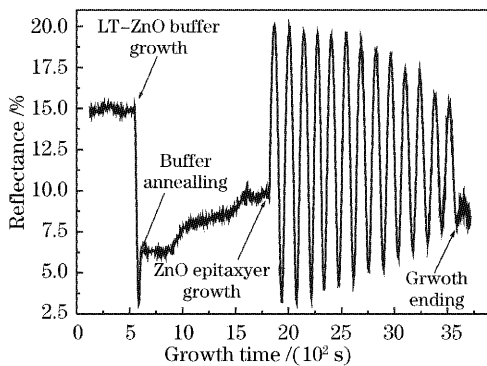


图2 ZnO生长的实时激光干涉曲线

Fig. 2 In-situ laser reflectance trace of the ZnO film growth

图3(a)为干涉显微镜图像($\times 200$)。整幅图在 $500 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$ 的范围内有 3~5 条微裂纹, 裂纹

的密度约 20 cm^{-1} 。裂纹相交成 60° 和 120° 角, 根据和前面 X 射线所测的 $(10\bar{1}2)$ 面方向的对应关系, 确定微裂纹沿 $\text{ZnO}\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向, 也即与 $\text{ZnO}\{1\bar{1}00\}$ 晶面相平行, 这和 Kawamoto 等^[8] 的结论一致。ZnO 的热膨胀系数 ($4.75 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) 和 Si 衬底的热膨胀系数 ($2.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) 相差很大, 从较高生长温度降到室温过程中, 薄膜在巨大的张应力作用下很容易产生裂纹, 并且薄膜越厚、结晶质量越好, 开裂会越严重。Kawamoto 等^[8] 报道了 X 射线衍射 $\omega(0002)$ 半峰全宽为 $828''$ 的 ZnO/Zn/Si(111) 薄膜裂纹密度达 $1.6 \times 10^2 \text{ cm}^{-1}$, 而我们的样品只有 20 cm^{-1} 。Nahhas 等^[15] 虽然报道了在以 $0.5 \mu\text{m}$ 的 GaN 为缓冲层生长的 ZnO 薄膜没有裂纹, 但薄膜的厚度仅为 $0.5 \mu\text{m}$, 并且也没有给出结晶性能数据。对于 AlN 缓冲层的引入能得到高结晶性能和少裂纹的 ZnO 薄膜, 认为主要有以下几个原因: 首先, AlN 的形核层能完全覆盖 Si 基板, 防止氧源对 Si 的氧化; 另外, AlN 的热膨胀系数 ($4.20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) 正好介于 Si 和 ZnO 之间, 能缓解降温过

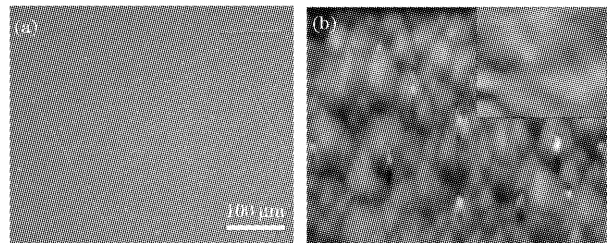


图3 样品的表面形貌图 (a) 光学显微镜图 ($\times 200$), (b) $15 \mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$ 范围原子力扫描图, 插图为 $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ 范围扫描图

Fig. 3 Surface morphology of ZnO film (a) optical microscope image ($\times 200$), (b) $15 \mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$ area atomic force microscope (AFM) image, the insert is $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ area image

程中的张应力;最后,由于 AlN 的晶格常量比 ZnO 小,因此在 AlN 上生长的 ZnO 层会产生压应力,这也在一定程度上平衡了生长和降温过程引起的张应力,有利于生长高结晶质量和少裂纹的 ZnO 膜。图 3(b)为原子力显微镜图像,15 $\mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$ 范围原子力扫描图像的均方根(RMS)粗糙度为 3.3 nm,3 $\mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ 范围原子力扫描的均方根粗糙度仅为 1.5 nm,薄膜表面很平整。

图 4 为样品低温 10 K 和室温光致发光光谱。低温下,强度最大的峰位在 3.353 eV 位置,高能方向有 3.370 eV 的峰,分别归属于束缚激子和自由激子的发光。从峰位间距判断,3.282 eV、3.211 eV、3.140 eV 的峰分别是 3.353 eV 束缚激子的 1LO、2LO、3LO 声子伴线(相隔 72 meV)^[17]。3.317 eV 的峰则是束缚激子的双电子卫星峰^[18]。3.228 eV 的峰位与自由激子相差 2×72 meV,归结为自由激子的 2LO 声子伴线。其 3.298 eV 位置的 1LO 声子伴线则湮没于 3.282 eV 和 3.317 eV 之间。在室温下,样品只出现了 3.290 eV 的近带边发光峰,几乎没有与缺陷相关的深能级发光,表明样品有很好的发光性能。

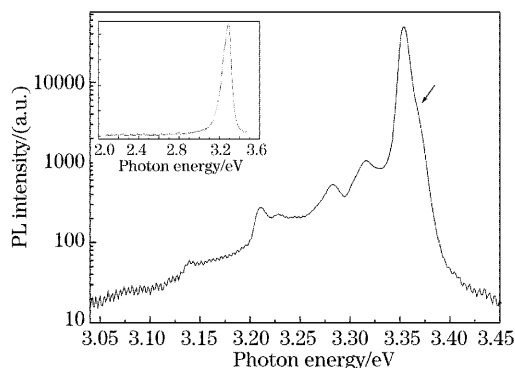


图 4 ZnO 薄膜低温 10 K 下的光致发光光谱, 插图是为室温光致发光光谱

Fig. 4 10 K photoluminescence (PL) spectrum of ZnO film, the insert graph is PL spectrum room temperature

4 结 论

采用低温 AlN 为缓冲层在 Si(111)衬底上生长出具有较高结晶质量和少裂纹的 ZnO 马赛克结构单晶薄膜。薄膜的生长为准二维过程,生长速率 4.3 $\mu\text{m}/\text{h}$;样品表面裂纹密度仅为 20 cm^{-1} ,3 $\mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ 范围的原子力显微镜均方根粗糙度为 1.5 nm;低温 10 K 光致发光光谱出现了自由激子峰及其 2LO 声子伴线,束缚激子峰及其 1LO、2LO、3LO 声子伴线,束缚激子的双电子卫星峰;室温光

致发光光谱只出现了近带边发射,几乎没有深能级发光。所有结果表明引入 AlN 缓冲层是在 Si(111)衬底上生长高性能 ZnO 薄膜的有效途径。

参 考 文 献

- 1 V. Srikant, D. R. Clarke. On the optical band gap of Zinc Oxide [J]. *J. Appl. Phys.*, 1998, **83**(10): 5447~5451
- 2 He Hongbo, Yi Kui, Fan Zhengxiu. Optical properties of ZnO thin films[J]. *Acta Optica Sinica*, 1998, **18**(6): 799~802 (in Chinese) 贺洪波,易葵,范正修. ZnO 薄膜的光学性质研究[J]. *光学学报*, 1998, **18**(6): 799~802
- 3 Deping Xiong, Xiqing Zhang, Jing Wang *et al.*. Optical properties of ZnO thin films on SiO₂ substrates deposited by radio frequency magnetron sputtering[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2004, **2**(3): 179~181
- 4 Y. Sun, J. B. Ketterson, G. K. L. Wong. Excitonic gain and stimulated ultraviolet emission in nanocrystalline Zinc-Oxide powder[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **77**(15): 2322~2324
- 5 Wang Jinzhong, Du Guotong, Wang Xinqiang *et al.*. Effects of annealing on the structure and photoluminescence of ZnO thin films [J]. *Acta Optica Sinica*, 2002, **22**(2): 178~180 (in Chinese) 王金忠,杜国同,王新强等. 退火对 ZnO 薄膜结构及发光特性的影响[J]. *光学学报*, 2002, **22**(2): 178~180
- 6 Z. K. Tang, G. K. L. wang, P. Yu *et al.*. Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystallite thin films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**(25): 3270~3272
- 7 Yefan Chen, N. T. Tuan, Yusaburo Segawa *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): 1469~1471
- 8 Noriaki Kawamoto, Miki Fujita, Tomohiko Tasumi *et al.*. Growth of ZnO on Si substrate by plasma-assisted molecular beam epitaxy[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2003, **42**(12): 7209~7212
- 9 Doo-Young Lee, Chul-Hwan Choi, Seon-Hyo Kim. Growth and characterization of ZnO film on Si(111) substrate by helicon wave plasma-assisted evaporation [J]. *J. Crystal Growth*, 2004, **268**(1~2): 184~191
- 10 Yufeng Chen, Fengyi Jiang, Li Wang *et al.*. Structural and luminescent properties of ZnO epitaxial film grown on Si(111) substrate by atmospheric-pressure MOCVD [J]. *J. Crystal Growth*, 2005, **275**(3~4): 486~491
- 11 Chihwei Lin, Tsan-Yao Cheng, Li Chang *et al.*. Chemical vapor deposition of zinc oxide thin films on Y₂O₃/Si substrates [J]. *Phys. Stat. Sol. (C)*, 2004, **1**(4): 851~855
- 12 Y. Z. Yoo, T. Sekiguchi, T. Chikyow *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
- 13 Junjie Zhu, Bixia Lin, Xiankai Sun *et al.*. Heteroepitaxy of ZnO film on Si(111) substrate using a 3C-SiC buffer layer[J]. *Thin Solid Film*, 2005, **478**(1~2): 218~222
- 14 Nikolay Oleynik, Armin Dadgar, Jurgen Blasing *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, **42**(12): 7474~7477
- 15 Ahmed Nahhas, Hong Koo Kim, Jean Blackere. Epitaxial growth of ZnO films on Si substrate using an epitaxial GaN buffer [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78**(11): 1511~1513
- 16 Chunming Jin, Roger Narayan, Ashutosh Tiwari *et al.*. Epitaxial growth of zinc oxide thin films on silicon [J]. *Mat. Sci. & Engng. B*, 2005, **117**(3): 348~354
- 17 J. A. Sans, A. Segura, M. Mollar *et al.*. Optical properties of thin films of ZnO prepared by pulsed laser deposition[J]. *Thin Solid Films*, 2004, **453**~**454**: 251~255
- 18 K. Thonke, Th. Gruber, N. Teofilov *et al.*. Donor - acceptor pair transitions in ZnO substrate material[J]. *Physica B*, 2001, **308**~**310**: 945~948