

文章编号: 0253-2239(2006)07-1115-4

# 常压化学气相沉积法在 Ag/Si(111)模板上生长 ZnO 薄膜及其性能研究\*

邵碧琳 江风益\*\* 戴江南 王立 方文卿 蒲勇

(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:** 在 Si 衬底上利用磁控溅射的方法沉积 1.5 nm 厚度的 Ag 膜用以阻挡 Si 衬底被氧化。采用常压金属有机化学气相沉积法(MOCVD),在 Ag/Si(111)衬底上成功地生长出马赛克结构的 ZnO 薄膜。用光学显微镜观察表面形貌,结果显示有带晶向特征的微裂纹,裂纹密度为  $100 \text{ cm}^{-1}$ 。依据 X 射线晶体衍射的结果,薄膜结晶质量良好,呈 C 轴高度择优取向。用双晶 X 射线衍射得到(002)面的  $\omega$  扫描半峰宽为  $1.37^\circ$ 。温度 10 K 时光致发光谱(PL)观察到自由激子、束缚激子发射及它们的声子伴线。结果表明,金属有机化学气相沉积法方法在 Si(111)衬底上制备 ZnO 薄膜时,Ag 是一种有效的缓冲层。

**关键词:** 薄膜光学; 氧化锌; Ag; Si 衬底; 金属有机化学气相沉积法

中图分类号: O481 文献标识码: A

## Property of ZnO Thin Films Grown on Ag-Si(111) Templates by Atmospheric-Pressure Metal Organic Chemical Vapor Deposition

Shao Bilin Jiang Fengyi Dai Jiangnan Wang Li Fang Wenqing Pu Yong

(Engineering Research Center for Luminescent Material and Devices, Ministry of Education, Nanchang University, Nanchang 330047)

**Abstract:** An Ag layer with thickness of 1.5 nm is deposited on Si(111) substrate by magnetron sputtering in order to protect the Si surface from oxidation. ZnO films with mosaic structure are grown on Ag-Si(111) templates by atmospheric-pressure metalorganic chemical vapor deposition (AP-MOCVD). The micro-crack with orientation character is found on ZnO films with optical microscope, and the crack density is  $100 \text{ cm}^{-1}$ . X-ray diffraction results show that the highly c-axis oriented ZnO films is obtained. The fullwidth at half-maximum of the (002)  $\omega$ -scans of double-crystal X-ray diffraction is  $1.37^\circ$ . Free exciton and binding exciton emission accompanied by their LO phonons could be observed from the photoluminescence spectrum at 10 K. All the results show that the metal Ag is an effective buffer layer for the growth of ZnO films on Si(111) substrate with MOCVD method.

**Key words:** thin film optics; ZnO; Ag; silicon substrate; metal organic chemical vapor deposition (MOCVD)

## 1 引 言

氧化锌(ZnO)具有六方结构,为直接带隙的宽禁带半导体材料,其室温下能带带隙为 3.37 eV。与其他的宽禁带半导体相比,具有更高的激子束缚能(60 meV),室温下很低的阈值密度就能实现受激发射<sup>[1]</sup>,目前被认为是很有前途的紫外光发射材料

之一。现在蓝宝石是最主要的生长 ZnO 薄膜的衬底<sup>[2]</sup>,但近几年来,也有很多在硅衬底上生长 ZnO 薄膜的研究报道<sup>[3]</sup>。相对于蓝宝石而言,硅衬底有诸多优点,例如低成本、导电性好、易加工、有利于实现光电器件集成等。但是在 Si 衬底上直接长 ZnO 薄膜非常困难,原因除了 Si(111)和 ZnO 之间大的

\* 国家 863 计划纳米专项(2003AA302160)和国家信息产业电子发展基金(2004124)资助课题。

作者简介: 邵碧琳(1982~),女,江西宜春人,南昌大学硕士研究生,主要从事宽禁带半导体材料的研究。

导师简介: 江风益(1963~),男,江西人,南昌大学教授,博士生导师,主要从事半导体发光材料和器件的研究。

E-mail: jiangfy@ncu.edu.cn

收稿日期:2006-02-20; 收到修改稿日期: 2006-04-05

晶格失配(15%)和热失配(56%)之外,还在于 Si 衬底在生长过程中很容易和氧源反应形成一层非晶的  $\text{SiO}_x$  层。这层非晶层会降低 ZnO 薄膜的结晶质量。因此,各种缓冲层被引进来保护 Si 衬底表面不被氧化,例如 Zn 层<sup>[4]</sup>、ZnS 层<sup>[5]</sup>、GaN 层<sup>[6]</sup>、 $\text{GaF}_2$  层<sup>[7]</sup>、Al 层<sup>[8]</sup>、AlN 层<sup>[9]</sup>。但是少见有引入 Ag 膜作为缓冲层在 Si 衬底上生长 ZnO 薄膜的文献报道。采用金属 Ag 作为缓冲层生长主要基于以下几个方面考虑:第一,Ag 在固态和液态的时候均能有选择地吸附和溶解氧气,使 O 以原子的形式存在于 Ag<sup>[10]</sup>,避免了 O 与 Si 衬底发生反应;第二,Ag 具有六方结构<sup>[10]</sup>,有利于同为六方结构的 ZnO 薄膜的生长。何玉平等<sup>[11]</sup>曾报道过在 Si 基片上制备 Ag 薄膜,制备的 Ag 膜晶体仍然为面心立方结构,呈多晶状态,晶粒择优取向为  $[111]$ 。W. P. Vellinga 等<sup>[12]</sup>曾报道在 Ag  $\{111\}$  面上制备 ZnO, ZnO 主要的结构为  $\{0002\}$  面。本文报道了引入 1.5 nm 的 Ag 膜作为缓冲层,在 50.8 mm(2 英寸)的 Si(111)衬底上生长的 ZnO 薄膜并对其表面形貌、晶体结构和光学性能进行研究。

## 2 实验过程

ZnO 薄膜生长是在自制的常压金属有机化学气相沉积法(MOCVD)系统中进行的。用这个系统已经成功的在蓝宝石衬底生长出高质量的 ZnO 薄膜<sup>[13]</sup>。在生长 ZnO 薄膜之前,先对 Si(111)衬底进行清洗,在浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和体积分数 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  [ $\varphi(\text{H}_2\text{SO}_4) : \varphi(30\% \text{H}_2\text{O}_2) = 3:1$ ] 的混合溶液中煮 10 min,在稀释的 HF 溶液中浸泡 10 min,用去离子水冲洗,并用高纯度的氮气吹干。然后用磁控溅射的

方法在 Si(111)衬底上溅射 1.5 nm 厚度的 Ag 缓冲层。最后,将衬底放入化学气相沉积法反应室中,用 DMZn 和高纯度水分别作为 Zn 源和 O 源,用高纯度的氮气作为载气。先在氢气环境下 800 °C 加热衬底 5 min,然后采用两步生长法生长 ZnO 薄膜。第一步在 200 °C 下,在 Ag/Si(111)模板上生长 60 s 的 ZnO 缓冲层,紧接着在 800 °C 重结晶 10 min;第二步在 680 °C 的条件下,生长 30 min ZnO 外延膜,其厚度约为 3  $\mu\text{m}$ 。最后在氮气气氛下缓慢降温至室温。

采用干涉显微镜(BX51, OLYMPUS, JAPAN)对 ZnO 样品进行表面形貌分析。用粉末 X 射线衍射仪和双晶 X 射线衍射仪(BEDE D1 system)对样品的晶体结构、结晶性能进行分析。X 射线源为  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 0.154056 \text{ nm}$ )。最后用 He-Cd 325 nm 激光为激发源(10 mW),测试了薄膜的室温和低温 10 K 光致发光谱。

## 3 结果和讨论

图 1(a)为 ZnO 样品的干涉显微镜图像( $\times 500$ ),在图像中观察到互成 60°或 120°的裂纹,裂纹密度约为  $100 \text{ cm}^{-1}$ 。本研究组的 Y. F. Chen 等<sup>[8]</sup>报道了用 Al 作缓冲层的 ZnO 薄膜裂纹密度为  $7 \times 10^2 \text{ cm}^{-1}$ , N. Kawamoto 等<sup>[4]</sup>等报道了用 Zn 作缓冲层的 ZnO 薄膜裂纹密度为  $1.6 \times 10^2 \text{ cm}^{-1}$ 。本样品的裂纹密度比他们的略为低一些。由于 ZnO 的热膨胀系数 ( $4.75 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) 和 Si 的热膨胀系数 ( $2.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) 相差很大,从生长温度降到室温时, ZnO 薄膜比 Si 衬底的热收缩更大,从而薄膜承受巨大的张应力,而张应力将薄膜拉开,使薄膜开裂。

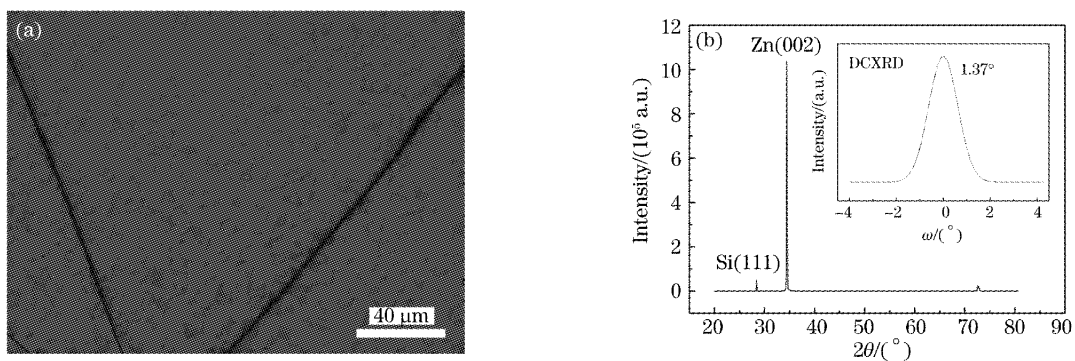
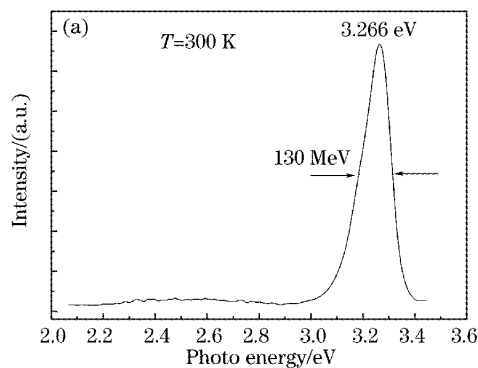


图 1 ZnO/Ag/Si(111)薄膜样品的光学显微镜图( $\times 500$ ) (a), X 射线衍射的  $2\theta/\omega$  联动扫描衍射曲线(b)(插图为  $\omega$  摇摆曲线)

Fig. 1 Optical microscope image ( $\times 500$ ) (a), the  $2\theta/\omega$  scanning curve of X-ray diffraction (b) of ZnO films on Ag/Si(111) (the insert graph is the  $\omega$ -rocking curve)

图 1(b)为 ZnO 样品 X 射线  $2\theta/\omega$  联动扫描衍射曲线。由图中可以看出,除了硅衬底[111]方向的衍射峰外就只出现了 ZnO 的(002)和(004)晶面的两重衍射峰,表明 ZnO 薄膜为 C 轴高度择优取向。从图 1(b)中测得样品 ZnO(002)与(004)衍射的  $2\theta$  分别为  $34.450^\circ$  和  $72.601^\circ$ 。通过对测量数据进行修正<sup>[14]</sup>,样品 ZnO(002)衍射校正后布拉格(Bragg)角为  $17.213^\circ$ ,计算 ZnO 的 C 轴晶格常量为  $0.52056\text{ nm}$ 比体单晶或自由状态下 ZnO C 轴晶格常量  $0.52066\text{ nm}$ <sup>[14]</sup>小一些,根据四方畸变理论,ZnO 此时 a 轴的晶格常量比自由状态大,即 ZnO 薄膜受到张应力,薄膜容易开裂。这与用干涉显微镜观察到的 ZnO 表面结果一致。图 1(b)中的插图是



样品在双晶 X 射线衍射(DCXR)中测量的 ZnO 薄膜的(002)衍射的  $\omega$  摇摆曲线和它的半峰宽(FWHM)。从图中可知,ZnO 薄膜的(002)的半峰全宽为  $1.37^\circ$ 。这表明本文生产的 ZnO 样品属于一种马赛克结构<sup>[15]</sup>。

图 2(a)为 ZnO 样品的室温光致发光(PL)谱。 $3.266\text{ eV}$  处出现很强的紫外发射峰,半峰全宽为  $130\text{ meV}$ 。在 ZnO 室温光致发光谱中,一般认为紫外发射峰主要是由激子辐射复合发光<sup>[16]</sup>,绿带来自于导带和深能级复合发光,深能级主要由 Zn 空位、O 空位、间隙 Zn 或位错 O 等产生<sup>[16]</sup>。本文 ZnO 样品的紫外发射与深能级发射的光强之比为  $200:1$ ,表明样品缺陷比较少。

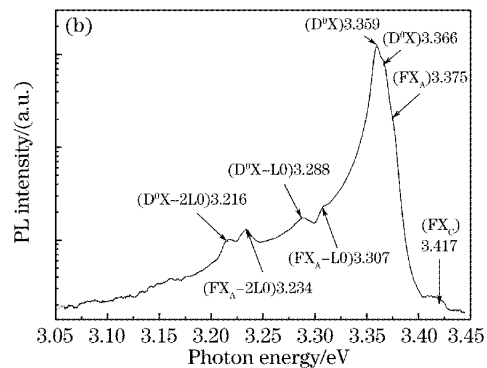


图 2 ZnO/Ag/Si(111)薄膜样品的室温(a),10 K (b)光致发光谱

Fig. 2 Photoluminescence spectrum of ZnO films on Ag-Si(111) at room temperature (a), 10 K (b). FX: Free exciton

图 2(b)是样品低温 10 K 时 ZnO/Ag/Si(111)的光致发光光谱,图中出现多个峰,分别位于  $3.417\text{ eV}$ ,  $3.375\text{ eV}$ ,  $3.366\text{ eV}$ ,  $3.359\text{ eV}$ ,  $3.307\text{ eV}$ ,  $3.288\text{ eV}$ ,  $3.234\text{ eV}$ ,  $3.216\text{ eV}$  处。其中强度较强的峰在  $3.366\text{ eV}$ ,  $3.359\text{ eV}$  处,来源于 ZnO 薄膜的中性施主束缚激子复合发光<sup>[17]</sup>。根据文献<sup>[18]</sup>高能侧的  $3.375\text{ eV}$  峰为自由激子 A 的发光,而  $3.417\text{ eV}$  峰可能是自由激子 C 的发光。在低能侧,  $3.307\text{ eV}$ ,  $3.234\text{ eV}$  的发光峰则可以认为来自于自由激子 A 的声子伴线,  $3.288\text{ eV}$ ,  $3.216\text{ eV}$  的发光峰则来自于中性施主束缚激子复合发光( $3.359\text{ eV}$ )的声子伴线。

## 4 结 论

在自制的常压金属有机化学气相沉积法系统中,报道了以 Ag 为缓冲层在 Si(111)衬底上生长出马赛克结构的 ZnO 薄膜。样品表面裂纹密度为  $100\text{ cm}^{-1}$ ;粉末 X 光衍射和双晶 X 光衍射的结果表明 ZnO 薄膜具有(002)方向的高度择优取向;室温光致发光谱中带边发射与深能级发射光强之比为

$200:1$ ;低温 10K 光致发光光谱出现了激子 A 和激子 C,并出现了自由激子 A 的 1LO、2LO 声子伴线,束缚激子及其 1LO、2LO 声子伴线。所有结果都表明引入 Ag 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 Z. K. Tang, G. K. L. Wong, P. Yu *et al.*. Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystallite thin film[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72** (25): 3270~3272
- 2 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
- 3 K. Haga, T. Suzuki, Y. Kashiwaba *et al.*. High-quality ZnO films prepared on Si wafers by low-pressure MO-CVD[J]. *Thin Solid Films*, 2003, **433**: 131~134
- 4 Noriaki Kawamoto, Miki Fujita, Tomohiko Tatsumi *et al.*. Growth of ZnO on Si substrate by plasma-assisted molecular beam epitaxy[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2003, **42B** (12): 7209~7212
- 5 A. Miyake, H. Kominami, H. Tatsuoka *et al.*. Luminescent

- properties of ZnO thin films grown epitaxially on Si substrate[J]. *J. Crystal Growth*, 2000, **214/215**: 294~298
- 6 Nikolay Oleynik, Armin Dadgar, Jürgen 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**(1): 7474~7477
- 7 K. Koike, T. Komuro, K. Ogata *et al.*. GaF<sub>2</sub> growth as a buffer layer of ZnO/Si heteroepitaxy[J]. *Physica E*, 2004, **21**: 679~683
- 8 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
- 9 L. Wang, Y. Pu, Y. F. Chen *et al.*. MOCVD growth of ZnO films on Si(111) substrate using a thin AlN buffer layer[J]. *J. Crystal Growth*, 2005, **284**: 459~463
- 10 Li Ding Jing. *Precious Metal Materials* [M]. Guangzhou: Central South University of Technology Press, 1991 (in Chinese) 黎鼎鑫. 贵金属材料科学[M]. 广州: 中南工业大学出版社, 1991
- 11 He Yuping, Wu Guifang, Li Aixia *et al.*. Microstructure and optical constants of sputtering Ag films with different thicknesses [J]. *Vacuum Science Technology*, 2002, **22**(6): 678~682 (in Chinese) 何玉平, 吴桂芳, 李爱侠等. 不同厚度溅射 Ag 膜的微结构及光学常数研究[J]. 真空科学与技术, 2002, **22**(6): 678~682
- 12 W. P. Vellinga, J. Th. M. De. Hosson. Atomic structure and orientation relations of interfaces between Ag and ZnO[J]. *Acta Mater.*, 1997, **45**(3): 933~950
- 13 Li Wang, Yong Pu, Wenqing Fang *et al.*. High-quality ZnO films grown by atmospheric pressure metal-organic chemical vapor deposition[J]. *J. Crystal Growth*, 2005, **283**: 87~92
- 14 Dai Jiangnan, Wang Li, Fang Li *et al.*. ZnO thin films grown on GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> templates by atmospheric pressure MOCVD [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2005, **26**(6): 772~775 (in Chinese) 戴江南, 王立, 方文卿等. 常压 MOCVD 生长 ZnO/GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜及其性能[J]. 发光学报, 2005, **26**(6): 772~775
- 15 Wang Zhaoyang, Hu Lizhong, Zhao Jie *et al.*. Effect of growth parameters of fabricating ZnO thin films by pulsed laser deposition on light emission characteristics [J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(10): 1371~1374 (in Chinese) 王兆阳, 胡礼中, 赵杰等. 脉冲激光沉积方法制备 ZnO 薄膜生长参量对发光特性的影响[J]. 光学学报, 2005, **25**(10): 1371~1374
- 16 W. I. Park, S.-J. An, Gyu-Chul Yi *et al.*. Metal-organic vapor phase epitaxial growth of high quality ZnO on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)[J]. *J. Mater. Res.*, 2001, **16**(5): 1358~1362
- 17 S. W. Jung, W. L. Park, H. D. Cheong *et al.*. Time-resolved and time-integrated photoluminescence in ZnO epilayers grown on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) by metalorganic vapor phase epitaxy[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**(11): 1924~1926
- 18 D. G. Thomas. The exciton spectrum of zinc vapor[J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 1960, **15**: 86~89