

衬底温度对非极性 ZnO 薄膜结晶性能和 发光特性的影响

贾婷婷^{1,2} 周圣明¹ 林辉¹ 滕浩¹ 侯肖瑞^{1,2} 王建峰³ 徐科³

¹ 中国科学院上海光学精密机械研究所中科院强激光材料重点实验室, 上海 201800
² 中国科学院研究生院, 北京 100049
³ 中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所, 江苏 苏州 215123

摘要 采用金属有机化学汽相沉积(MOCVD)设备在 LiGaO₂(100)衬底上制备了结晶性能良好的非极性 ZnO 薄膜。研究了衬底温度对 ZnO 薄膜结晶性能的影响。X 射线衍射(XRD)分析结果表明在衬底温度为 500 °C 时可以获得高质量的(1 $\bar{1}$ 00)晶面取向的非极性 ZnO 薄膜。采用原子力显微镜(AFM)观察 ZnO 薄膜的表面形貌及晶体尺寸,观察到 500 °C 生长的 ZnO 薄膜表面更加平整,晶粒分布均匀,粗糙度均方根值(RMS)为 0.626 nm。光致发光(PL)光谱结果显示,ZnO 薄膜的带边发光峰均位于 375 nm,但是在较低温度下(400 °C)生长时黄光峰较强,说明低温生长时结晶性能较差,且缺陷较多。

关键词 光学材料; ZnO 薄膜; 非极性半导体; LiGaO₂; 金属有机化学汽相沉积

中图分类号 O482.31 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201131.1016001

Effect of Substrate Temperature on Crystallization and Luminescence Properties of Nonpolar ZnO Films

Jia Tingting^{1,2} Zhou Shengming¹ Lin Hui¹ Teng Hao¹
Hou Xiaorui^{1,2} Wang Jianfeng³ Xu Ke³

¹ Key Laboratory of Materials for High Power Laser, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

² Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

³ Suzhou Institute of Nano-Tech and Nanobionics, Chinese Academy of Sciences, Suzhou, Jiangsu 215123, China

Abstract Nonpolar ZnO films of high crystallization have been prepared by metal organic chemical vapor phase deposition on LiGaO₂(100) substrates. Effect of substrate temperature on the crystallization of ZnO films is investigated. X-ray diffraction (XRD) results indicated that high quality nonpolar ZnO films are obtained at 500 °C. The surface morphologic image and crystal size are observed by atomic force microscope (AFM). The ZnO film deposited at 500 °C shows a smoother and uniform morphologic image, the root mean square (RMS) value roughness is 0.626 nm. According to the photoluminescence (PL) spectra, the near band emission peaks of the ZnO films are located at 375 nm. However, the yellow emission is stronger when the film is deposited at 400 °C, inferring that the crystallization property of ZnO film is poor at lower temperature, and there are more defects in the film.

Key words optical materials; ZnO thin films; nonpolar semiconductors; LiGaO₂; metal organic chemical vapor phase deposition

OCIS codes 160.6000; 310.6860; 300.6470

收稿日期: 2011-04-15; 收到修改稿日期: 2011-04-27

基金项目: 国家自然科学基金(60990311)和上海市科委基础研究重点项目(10JC1415700)资助课题。

作者简介: 贾婷婷(1985—),女,博士研究生,主要从事宽禁带半导体薄膜及衬底等方面的研究。

E-mail: jiating@siom.ac.cn

导师简介: 周圣明(1964—),男,博士,研究员,博士生导师,主要从事透明陶瓷、宽禁带半导体薄膜和其衬底材料等方面的研究。E-mail: zhousm@siom.ac.cn

1 引言

近年来由于光电产业的迅速发展,市场对各式各样的光电元件的需求日益增加。包括发光二极管(LED)、激光二极管(LD)和太阳能电池等都是目前国内外研究机构和公司积极发展的项目。在此背景下,氧化锌(ZnO)材料以其宽带隙(3.37 eV)、自由激子结合能高(60 MeV)、优异的光电特性和制作成本低廉等特点受到广泛关注^[1,2]。目前,制备 ZnO 薄膜的方法很多,例如金属有机化学气相沉积(MOCVD)、分子束外延、磁控溅射和脉冲激光沉积等^[3]。在众多方法中,金属有机化学气相沉积方法作为半导体薄膜制备的重要手段是目前应用最广的方法。由于 MOCVD 法能够制备高质量、大质量、均匀的外延薄膜,并且可以精确控制化合物的组成,实现制备多组分、多层结构的外延薄膜。所以本文采用 MOCVD 方法生长 ZnO 薄膜。

如果考虑制备 ZnO/ZnMgO 量子阱结构发光二极管,将会遇到在 c 轴方向上产生压电极化和自发极化^[4],并导致量子限制斯塔克效应(QCSE)的问题。为克服 QCSE 的问题,近年来人们采用生长面为 a -面(11 $\bar{2}0$)和 m -面(1 $\bar{1}00$)的 ZnO 薄膜,这样 c 轴位于生长面内,就会避免由于极化场引起的发光峰偏移的现象。目前,一些科研小组已经成功获得了非极性的 ZnO 薄膜,使用的衬底主要为蓝宝石(Al_2O_3)衬底^[5,6]。且到目前为止,本课题组已经在 γ -LiAlO₂ 衬底上获得了非极性 ZnO 薄膜^[7,8]。众所周知,衬底的选择对外延薄膜的生长取向有很大影响,衬底与外延薄膜之间的匹配关系是决定薄膜取向和结晶质量的重要因素。ZnO 与 Al_2O_3 的失配率高达 18%,导致在 ZnO 外延膜中存在很大的应力应变和很高的缺陷密度^[9]。LiGaO₂ 的(100)晶面与 ZnO 的(1 $\bar{1}00$)面有相似的原子排布方式。LiGaO₂ 虽然为正交晶系,但是其晶胞类似于六方结构,LiGaO₂ 的晶胞实际上可以看成是将 ZnO 中的 Zn^{2+} 格位依次用 Li^+ 和 Ga^{3+} 取代的结果^[10]。LiGaO₂ 衬底与 ZnO 的失配率很低(小于 4%),但是由于 LiGaO₂ 晶体生长困难,不易获得高质量的衬底,因此在 LiGaO₂ 衬底上生长 ZnO 薄膜的报道却很少。

本文介绍了采用 MOCVD 方法在 LiGaO₂(100)衬底上获得高质量 m -面 ZnO 薄膜的方法,并讨论了衬底温度对其结晶性能的影响。采用 X 射线衍射(XRD)、原子力显微镜(AFM)以及光致发光(PL)光

谱对 ZnO 薄膜的结晶质量,表面形貌以及发光性能进行了表征。

2 实 验

采用一竖式 MOCVD 系统在高精密抛光的 LiGaO₂ 衬底上制备 ZnO 薄膜。衬底晶片直径为 2 inch(1 inch=2.54 cm),厚度 50 μm 。实验开始前先将 LiGaO₂(100)衬底晶片分别用丙酮、乙醇超声清洗 10 min,最后用去离子水洗净,用干燥氮气吹干后快速装入样品架上。采用高纯(99.999%) $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 和 O_2 作为 Zn 源和离化 O 源,Ar 气为 Zn 源载气。通过精确控制气体流量来控制 ZnO 薄膜的化学计量比。为防止反应气体在到达衬底前进行反应,采用单独的气路将各反应气体引入到衬底上方适当高度再进行反应。具体生长参数如表 1 所示。

表 1 MOCVD 法制备 ZnO 薄膜的生长参数

Table 1 Growth conditions for ZnO thin films deposited by MOCVD method

Parameters	Sample 1(S1)	Sample2(S2)
Condition of the MO Source /[$^{\circ}\text{C}/(133.322 \text{ Pa})$]	14/760	14/760
Oxygen flow Rate /(ml/min)	20	20
Growth temperature / $^{\circ}\text{C}$	400	500
Growth time /min	30	30
Pressure /Pa	30	30

利用日本理学公司生产的 Ultima IV 型 X 射线衍射仪测定 ZnO 薄膜的结晶性能,管电压 30 kV,管电流 20 mA,扫描范围 $30^{\circ} \sim 80^{\circ}$ 。利用 J. A. Woollam 公司生产 MD2000D 型椭圆偏振光谱仪测试薄膜厚度,分别测得在衬底温度为 400 $^{\circ}\text{C}$ 和 500 $^{\circ}\text{C}$ 时 ZnO 薄膜的厚度是 198 nm 和 230 nm。采用 LAMBRAM-HR800 系统表征 ZnO 薄膜的光致发光光谱,325 nm 的 He-Cd 激光器作为激发源。利用美国 Veeco 公司生产的 Dimension3100 原子力显微镜观察样品的表面形貌以及晶粒生长特性。所有测试均在室温下进行。

3 结果与讨论

稳定状态下 ZnO 为六方结构,属于 P63mc 空间群(No. 186),ZnO 的晶格常数为 $a=0.34982 \text{ nm}$, $c=0.52066 \text{ nm}$,由两套六方格子嵌套而成,这两套格子分别由 Zn 原子和 O 原子组成。

图 1 为实验制备 ZnO 薄膜样品的 XRD θ - 2θ 扫

描图。对比衬底温度为 400 °C 和 500 °C 时 ZnO 的 XRD 谱线,可以看出衬底温度为 400 °C 时,样品 1 (S1) 的 XRD 图出现了分别对应于 ZnO 两个晶面 ($1\bar{1}00$) 和 (0002) 的衍射峰,但是 2θ 位于 31.5° 的 ($1\bar{1}00$) 峰占主导地位。出现 (0002) 峰是因为 (0002) c-面的形成能较低,低温时易于成核生长。当衬底温度升高到 500 °C 时,样品 2 (S2) 的 ($1\bar{1}00$) 峰显著增强,且没有观察到 (0002) 峰。这是因为当衬底温度升高时,晶粒 ($1\bar{1}00$) 晶面的生长速度下降,而 (0002) 晶面的生长速度相对提高,最后裸露在表面的就会是 ($1\bar{1}00$) 面。因此升高衬底温度有利于获得单一取向的非极性 m-ZnO 薄膜。根据 XRD 标准卡片 (89-1397) ZnO ($1\bar{1}00$) 的 2θ 应位于 31.7°, S2 对应的 2θ 角向小角度方向移动了 0.2°,说明膜内存在一定的应力应变。由于非极性生长面内沿两垂直方向上薄膜扩散速率不同,因此薄膜面内应力应变应为各向异性^[5]。图 1 的插图为 S2 ($1\bar{1}00$) 峰的摇摆曲线,通过拟合可得半峰全宽 (FWHM) 值为 2.6°。根据谢乐公式:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta},$$

式中 λ 为射线波长, β 为衍射峰 FWHM 值,可以计算出沿生长方向上薄膜的晶粒尺寸约为 3.2 nm。

图 2 为不同衬底温度下生长的 ZnO 薄膜的原

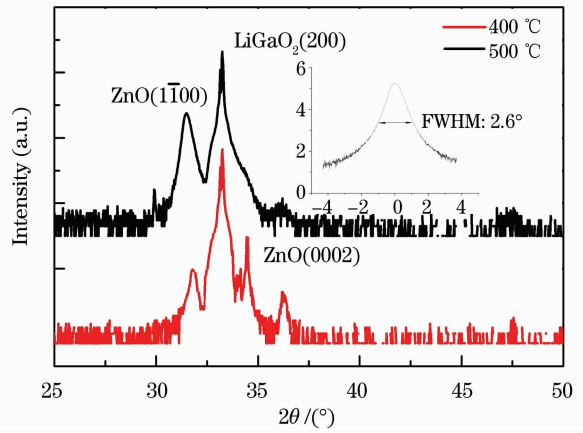


图 1 LiGaO₂(100)衬底上 ZnO 的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD spectra of the ZnO films deposited on LiGaO₂(100)

子力显微形貌图。图 2(a), (b) 分别为 S1 和 S2 的表面形貌,从图上可以清楚的看到两样品表面差异很大。也就是当衬底温度为 400 °C 时,样品表面起伏较大,既存在一种六方柱状晶粒又存在一种四方晶粒,且晶粒尺寸较大分布不均,1 μm × 1 μm 范围内表面粗糙度均方根值 (RMS) 为 1.892 nm。当衬底温度升高到 500 °C 时, ($1\bar{1}00$) 取向的样品表面致密,平整度好,晶粒尺寸较小且分布均匀,1 μm × 1 μm 范围内 RMS 值为 0.626 nm。平均晶粒尺寸为 2~6 nm,与上面 XRD 计算结果相近。

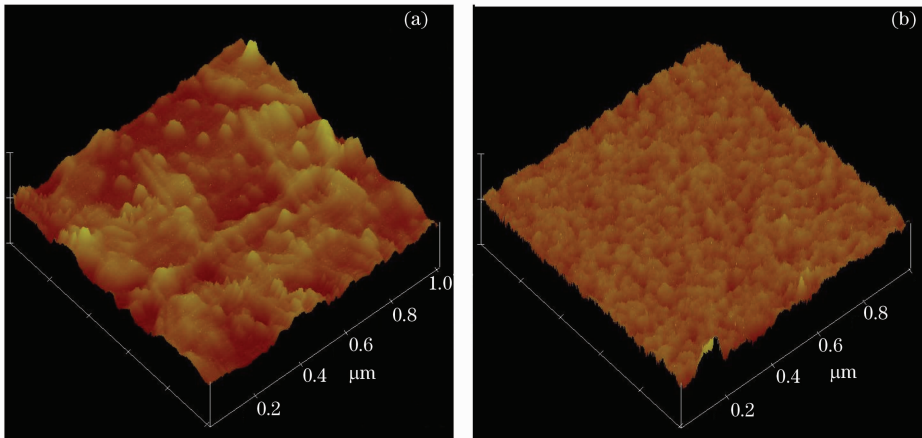


图 2 衬底温度为 400 °C (a) 和 500 °C (b) 时生长的 ZnO 薄膜的 AFM 图
Fig. 2 AFM images of ZnO films deposited at 400 °C (a) and 500 °C (b)

图 3 是本实验两个 ZnO 薄膜样品在波长 $\lambda_{ex} = 325$ nm 激光激发下的室温光致发光 (PL) 光谱。虚线为 S1 的 PL 光谱,实线为 S2 的 PL 光谱。从图中可以看出,两样品的 PL 均包括两发光峰,一个是尖锐的带边发射峰,这个发光峰是由带边附近的紫外激子复合发光引起的;另外一个峰形较宽,位于

518 nm 附近,强度较弱的峰则是人们常说的“黄光峰”,通常被认为来自氧空位或 Zn 间隙等缺陷发光中心^[11]。从图 3 可以看出两样品对应的带边发射峰均位于 375 nm 处,但 S1 的发光峰强度比 S2 的强,这是因为 ZnO 薄膜的光学性质与晶粒尺寸关系很大,在一定范围内晶粒尺寸越大 PL 带边发射峰

强度越高^[12]。由上文可知 S1 的晶粒尺寸大于 S2, 因此其带边峰强度大于 S2。但是, 从图 3 可以很清楚地看出 S1 的黄光发射峰较强, 表明在 S1 薄膜样品内存在较多缺陷, S2 样品中的点缺陷浓度较低, 进而也表明当衬底温度较高时, ZnO 薄膜的结晶质量提高, 缺陷浓度降低。

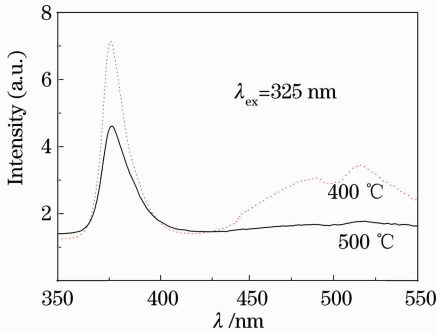


图 3 325 nm 激发下 ZnO 薄膜的 PL 光谱

Fig.3 PL spectra of the ZnO films under the 325 nm excitation

4 结 论

采用 MOCVD 法在 LiGaO₂ (100) 衬底上制备了非极性 *m*-ZnO 薄膜, 讨论了衬底温度对 ZnO 薄膜的结晶质量、表面形貌、晶粒尺寸以及光谱性能的影响。认为当衬底温度为 500 °C 时可获得单一取向的 *m*-ZnO 薄膜, 且薄膜表面平整, 晶粒尺寸较小。S1 的带边发射峰强于 S2 是由于晶粒尺寸较大, 但 S1 的黄光峰强于 S2 又说明在 S1 薄膜中存在较多缺陷, 因此可以说明当衬底温度升高到 500 °C 时可获得高质量单一取向的 *m*-ZnO 薄膜。这种非极性 ZnO 薄膜有望在紫外波段的 LED、LD 以及太阳能电池等方面获得应用。

参 考 文 献

1 Fu Guangsheng, Sun Wei, Lü Xueqin *et al.*. Photoluminescence of ZnO films naturally doped and codoped with N and Al [J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(4): 549~551

傅广生, 孙 伟, 吕雪芹等. 自然掺杂及 N-Al 共掺杂 ZnO 薄膜的发光特性[J]. *中国激光*, 2006, **33**(4): 549~551

2 Zhang Yu, Wang Gang, Cui Yiping *et al.*. Electrochemical deposition and stimulated emission of zinc oxide thin films [J]. *Chinese J. Lasers*, 2004, **31**(1): 97~100

张 宇, 王 刚, 崔一平等. 氧化锌薄膜的电化学沉积法制备及受激发射研究[J]. *中国激光*, 2004, **31**(1): 97~100

3 Zhang Meng, Wang Yingmin, Xu Peng *et al.*. ZnO thin films prepared by PECVD from mixture sources of metalorganic zinc and carbon dioxide-hydrogen gas [J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(4): 639~640

张 萌, 王应民, 徐 鹏等. 用锌有机源和 CO₂/H₂ 混合气源 PECVD 沉积 ZnO 薄膜[J]. *光学学报*, 2006, **26**(4): 639~640

4 T. Makino, A. Ohtomo, C. H. Chia *et al.*. Internal electric field effect on luminescence properties of ZnO/(Mg, Zn) O quantum wells [J]. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 2004, **21**(2-4): 671~675

5 J. Chen, H. Deng, N. Li *et al.*. Realization of nonpolar a-plane ZnO films on r-plane sapphire substrates using a simple single-source chemical vapor deposition [J]. *Mate. Lett.*, 2011, **65**(4): 716~718

6 T. Moriyama, S. Fujita. Growth behavior of nonpolar ZnO on M-plane and R-plane sapphire by metalorganic vapor phase epitaxy [J]. *J. J. Appl. Phys.*, 2005, **44**(11): 7919~7921

7 S. Zhou, J. Zhou, T. Huang *et al.*. Nonpolar a-plane ZnO films fabricated on (302)-LiAlO₂ by pulsed laser deposition [J]. *J. Cryst. Growth*, 2007, **303**(2): 510~514

8 H. Lin, S. Zhou, J. Zhou *et al.*. Structural and optical properties of a-plane ZnO thin films synthesized on γ -LiAlO₂ (302) substrates by low pressure metal-organic chemical vapor deposition [J]. *Thin Solid Films*, 2008, **516**(18): 6079

9 C. R. Gorla, N. W. Emanetoglu, S. Liang *et al.*. Structural, optical, and surface acoustic wave properties of epitaxial ZnO films grown on (01 $\bar{1}$ 2) sapphire by metalorganic chemical vapor deposition [J]. *J. Appl. Phys.*, 1999, **85**(5): 2595~2602

10 Huang Taohua, Zhou Shengming, Teng Hao *et al.*. Structural and optical characteristics of ZnO films On LiGaO₂ substrate [J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(7): 1420~1424

黄涛华, 周圣明, 滕 浩等. LiGaO₂ 衬底上 ZnO 外延膜的结构与光学特性[J]. *光学学报*, 2008, **28**(7): 1420~1424

11 M. C. Chou, L. Chang, H. Chung *et al.*. Growth and characterization of nonpolar ZnO (10 $\bar{1}$ 0) epitaxial film on γ -LiAlO₂ substrate by chemical vapor deposition [J]. *J. Cryst. Growth*, 2007, **308**(2): 412~416

12 T. Matsumoto, H. Kato, K. Mayamoto *et al.*. Correlation between grain size and optical properties in zinc oxide thin films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**(7): 1231~1233