

文章编号: 1000-7032(2005)06-0772-05

常压 MOCVD 生长 ZnO / GaN / Al₂O₃ 薄膜及其性能戴江南, 王立, 方文卿, 蒲勇, 莫春兰,
熊传兵, 郑畅达, 刘卫华, 江风益

(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: 以去离子水 (H₂O) 和二乙基锌 (DEZn) 为源材料, 生长温度是 680 °C 时, 利用常压 MOCVD 在 GaN / Al₂O₃ 模板上成功生长了 ZnO 单晶薄膜, 用原子力显微镜 (AFM)、X 射线双晶衍射 (DCXRD)、光致发光谱 (PL) 对 ZnO 薄膜的表面形貌、结晶学性质、光学性质作了综合研究。双晶衍射表明, ZnO 非对称 (1012) 面扫描的半峰全宽 (FWHM) 仅为 420 arcsec, 估算所生长 ZnO 膜的位错密度大约为 10⁸ / cm² 量级, 这与具有器件质量的 GaN 材料的位错密度相当。在 ZnO 薄膜的低温 15 K 光致发光谱中, 观察到很强的自由激子和束缚激子发射以及自由激子与束缚激子的多级声子伴线。

关键词: 金属有机化学气相沉积; GaN / Al₂O₃; 原子力显微镜; X 射线双晶衍射; 光致发光

中图分类号: O472.3; O482.31

PACC: 6855; 7855

文献标识码: A

1 引 言

ZnO 作为一种直接带隙的宽禁带半导体材料, 是继 GaN 之后半导体光电领域又一研究热点。近年来, 虽然 ZnO 薄膜的生长已经取得了较好的进展, 但仍没有实现器件质量级的 p 型掺杂。要解决 p 型掺杂问题并制造出实用的器件, 就要求制备出更高质量的 ZnO 单晶膜。生长高质量 ZnO 薄膜的技术途径之一是寻找晶格匹配的衬底。虽然现在已经可以制备出 ZnO 的体单晶, 也有人尝试同质外延, 但目前 ZnO 体单晶价格太高, 无法大规模应用, 因此实际上 ZnO 薄膜的生长主要还是采用异质外延的方法。GaN ($a_0 = 0.3189 \text{ nm}$, $c_0 = 0.5185 \text{ nm}$) 与 ZnO ($a_0 = 0.32498 \text{ nm}$, $c_0 = 0.52066 \text{ nm}$)^[1] 有着非常相近的晶格常数, 二者的晶格失配度小于 2%, 是一种合适的衬底材料。但目前 GaN 体单晶的生长比 ZnO 还难, 因此也无法直接用 GaN 体单晶作为 ZnO 生长的衬底。而经过近十几年的研究, 在蓝宝石衬底上生长高质量 GaN 薄膜的技术已经发展得比较成熟, 并且已经实现产业化, 因此用 GaN / Al₂O₃ 模板作为衬底进行 ZnO 薄膜生长就成为一种切实可行的方法。目前, 有少数文献报

道用 MOCVD 方法在 GaN / Al₂O₃ 模板上进行 ZnO 薄膜的生长^[2~4], 但他们都是用低压 MOCVD 技术进行生长。目前还未见到用常压 MOCVD 方法在 GaN / Al₂O₃ 模板上进行 ZnO 薄膜生长的报道。本文将报道用常压 MOCVD 方法在 GaN / Al₂O₃ 模板制备出单晶 ZnO 薄膜。

2 实 验

采用常压 MOCVD 技术在 GaN / Al₂O₃ 模板上生长 ZnO 薄膜。先在本单位拥有的英国 Thomas Swan 公司生产的 GaN MOCVD 设备上, 用 TMGa 作镓源, NH₃ 作氮源, 在 2 英寸 (5.08 cm) Al₂O₃ (0001) 免清洗衬底上生长 GaN 膜, 然后将长有 GaN 膜的 Al₂O₃ 衬底直接送到自制的常压 ZnO-MOCVD 设备的反应室中, 进行 ZnO 生长。反应过程中 H₂O 为氧源, DEZn 为锌源, N₂ 作载气, 先在 750 °C 用 H₂ 对衬底进行 20 min 处理, 随后开始外延生长, 控制反应源流量, 在 680 °C 下生长 30 min 的 ZnO 膜。最后得到的 ZnO 膜厚度约 2 μm。

采用本原公司生产的原子力显微镜 (CSEM-3100 AFM) 检测样品的表面形貌, 测试范围为 30 μm × 30 μm; 采用英国 BEDE 公司生产的 QC-200

收稿日期: 2004-08-22; 修订日期: 2004-12-22

基金项目: 国家“863 计划”专项 (2003AA302160); 电子发展基金 (2004125) 资助项目

作者简介: 戴江南 (1980 -), 男, 湖南人, 在读博士研究生, 主要从事半导体发光材料和器件的研究。

E-mail: daijiangnan2004@163.com, Tel: (0791) 8304441

型 X 光双晶衍射仪 (DCXRD) 检测样品的结晶性能, 靶材料为 Cu, X 射线波长为 0.154 056 nm, 对所生长 ZnO 样品的 (0002) 面和非对称衍射 (10 $\bar{1}$ 2) 面均做了测试。测量 PL 谱所使用的激发光源是 He-Cd 激光器 325 nm 线 (8 mW), 发射光经光栅单色仪分光, 由光电倍增管接收后, 通过计算机采样收集数据。

3 结果与讨论

3.1 AFM 分析

图 1 (见彩图 3) 是对 GaN/Al₂O₃ 模板上生长的 ZnO 薄膜样品的 AFM 大范围扫描形貌图, 扫描范围为 30 μ m \times 30 μ m。从原子力显微结构来看, ZnO 薄膜呈柱状生长, 其表面平整, 结构致密。图 2 为

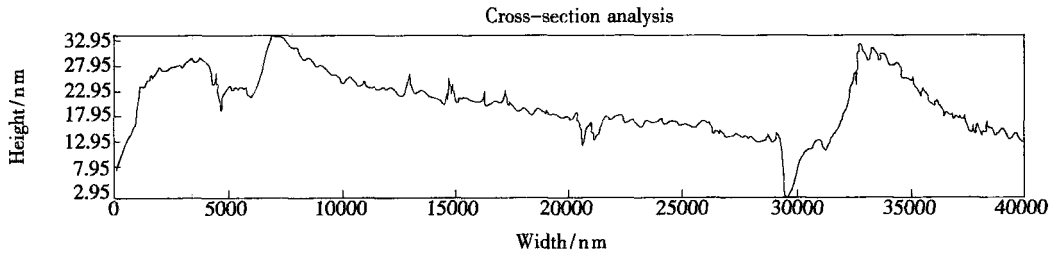


图 2 ZnO/CaN/Al₂O₃ 薄膜的原子力显微结构剖面图

Fig 2 Line profile of ZnO/CaN/Al₂O₃ thin film.

ZnO/CaN/Al₂O₃ 薄膜的原子力显微结构的剖面图, 从剖面图可得最大不平整度为 33.0 nm, 该样品的平均不平整度约为 3.8 nm, 比 A. Krost 等人^[3]报道用低压 MOCVD 方法在 GaN/Al₂O₃ 模板上生长的最好 ZnO 薄膜的平均不平整度 7.2 nm 要小。

3.2 DCXRD 分析

图 3 (a) 是对样品 (0002) 面的 ω -2 θ 扫描, 图中 ZnO 与 GaN 的双晶摇摆曲线已经比较明显分开, 实验测得样品中 ZnO 与 GaN (0002) 面的双晶衍射峰值相隔 237 arcsec, 我们用 Lorentz 函数拟合得 ZnO 与 GaN 衍射峰的 FWHM 分别为 296 arcsec, 240 arcsec。

图 3 (b) 中 ZnO 与 GaN (0004) 面 ω -2 θ 扫描的双晶衍射峰已经分开, 实验测得两峰相差 560 arcsec, 这与理论计算值 (632 arcsec) 比较接近。

ω -2 θ 联动扫描模式的衍射峰加宽是由晶粒尺寸效应和非均匀应变造成的, 衍射的半峰全宽与它们的关系为^[5]

$$\Delta\omega = \frac{1}{D \cos \theta} + \epsilon \tan \theta$$

其中 D 为晶粒尺寸, θ 为 Bragg 衍射角, ϵ 为非均匀应变。

由图 3 可知 ZnO (0002) 和 (0004) 衍射的 FWHM 分别为 296 arcsec 和 358 arcsec, 根据公式, 可以估算沿着生长方向晶粒尺寸约为 572.36 nm, 非均匀应变 ϵ 约为 0.092%。

图 4 是对样品 (10 $\bar{1}$ 2) 面的 ω -2 θ 扫描, 实验测得样品中 ZnO 与 GaN (10 $\bar{1}$ 2) 面的双晶衍射峰值相隔 994 arcsec, 这与理论计算值 (1 006 arcsec) 接近, 并且我们测得 ZnO (10 $\bar{1}$ 2) 面 ω -2 θ 扫描的双晶衍射摇摆曲线的 FWHM 仅为 420 arcsec。

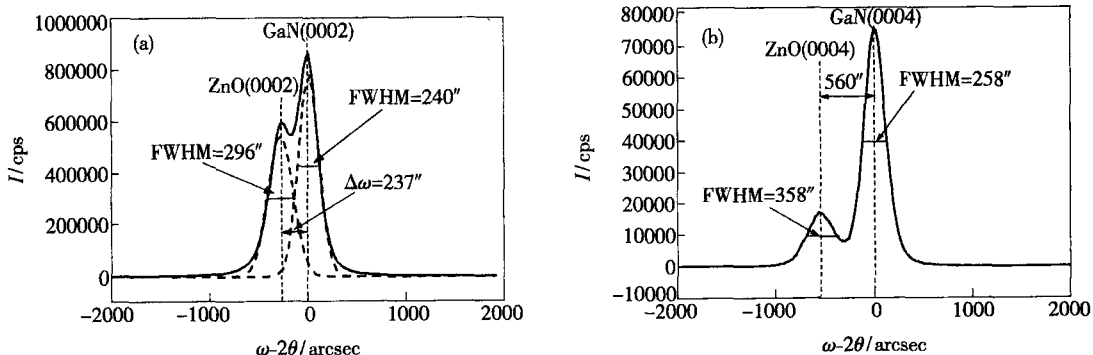


图 3 ZnO/GaN/Al₂O₃ 膜的 ω -2 θ 联动扫描, (a) (0002); (b) (0004)

Fig 3 The ω -2 θ scan curves of ZnO/GaN/Al₂O₃ film. (a) (0002); (b) (0004).

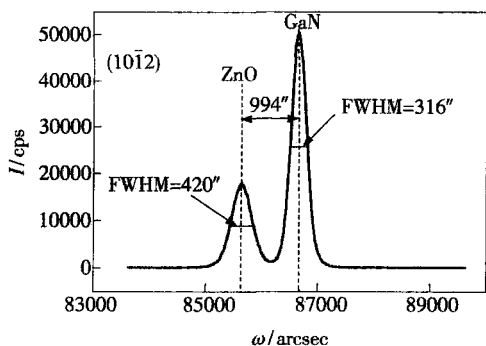


图 4 ZnO/GaN/A_{1.5}O₃膜的(10 $\bar{1}2$)扫描

Fig 4 The (10 $\bar{1}2$) -rocking curve of ZnO/GaN/A_{1.5}O₃ film.

B. Heying等人^[5]曾报道了对称 X射线衍射(0002)面扫描峰的加宽主要是由螺旋位错造成的,而非对称 X射线衍射(10 $\bar{1}2$)面扫描峰的加宽是由所有的线位错造成的。B. Heying等人^[6]的结果表明:一个线位错密度为 10¹⁰/cm²的 GaN膜,其(0002)面扫描峰的 FWHM仅为 40 arcsec,而(10 $\bar{1}2$)面扫描峰的 FWHM为 740 arcsec,原因是该 GaN膜中 95%的缺陷是纯刃型位错;另一个线位错密度为 10⁸/cm²的 GaN膜,其(0002)面扫描峰的 FWHM为 269 arcsec,而(10 $\bar{1}2$)面扫描峰的 FWHM为 413 arcsec,原因是这样的 GaN膜中 40%的缺陷是纯刃型位错。我们由实验所测得 ZnO(10 $\bar{1}2$)面扫描峰的 FWHM(420 arcsec),可以估算所生长 ZnO膜的位错密度大约为 10⁸/cm²量级,这与具有器件质量的 GaN材料的位错密度相当。从而表明我们所生长 ZnO单晶膜的晶体质量良好。

3.3 PL 谱分析

3.3.1 室温 PL 谱分析

图 5所示为 GaN/A_{1.5}O₃模板上生长的 ZnO薄膜的室温光荧光谱,测试所用激光器为 325 nm He-Cd激光器,激光的功率大约 8 mW,从样品发射出来的光信号经过透镜到单色仪,然后由探测器进行收集。

由图 5可以看到在 3.263 eV 处的很强的紫外发射峰。在室温光荧光谱中,我们几乎观察不到绿色发光峰。一般认为绿色荧光峰来自于导带和深能级复合发光,深能级被认为主要是由 Zn空位、O空位、间隙 Zn或错位 O等产生的^[7-10]。通常,在光荧光谱中,一种检测薄膜质量的方法是计算带边发光和深能级发光的强度比,比值越高表明晶体质量越好。经计算,我们的样品的紫外发光

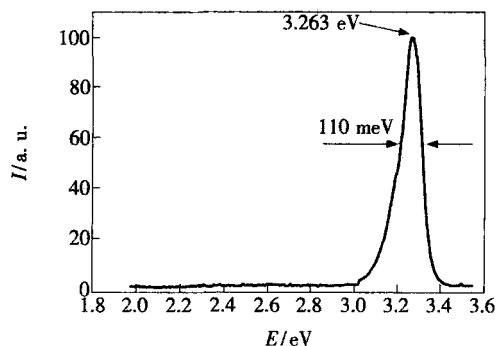


图 5 ZnO/GaN/A_{1.5}O₃薄膜的室温光荧光谱

Fig 5 Photoluminescence spectrum of ZnO/GaN/A_{1.5}O₃ film at RT

与深能级复合发光的强度比为 200 1,这表明我们的样品缺陷少,发光性能良好。本 ZnO样品室温光荧光谱的紫外发光峰的半峰全宽为 110 meV。

3.3.2 低温 PL 谱分析

为了进一步研究 ZnO薄膜的发光行为,我们测试了其低温下的光荧光谱。所用装置为国产室温到 10 K连续可调的低温装置。

图 6(a)是样品低温 15 K的光荧光谱,从图中我们可以观察到室温下的紫外发射峰在低温下出现多个峰,分别位于 3.419, 3.375, 3.365, 3.331, 3.308, 3.296, 3.232, 3.222 eV处。强度

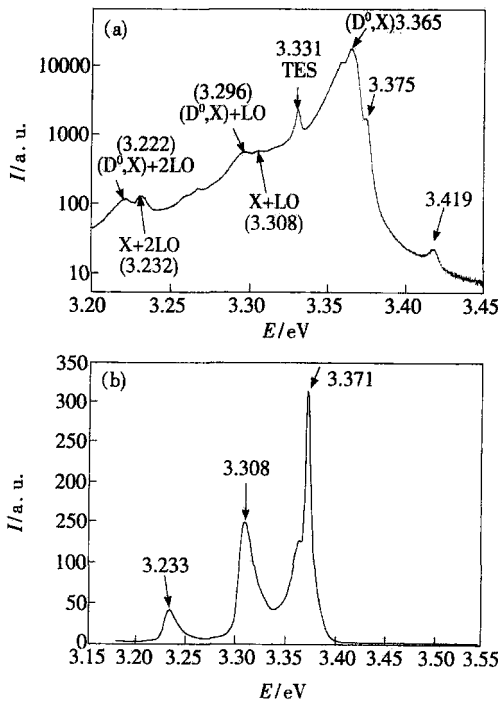


图 6 ZnO/GaN/A_{1.5}O₃薄膜的低温光荧光谱,(a) 15 K;(b) 70 K

Fig 6 PL spectra of ZnO/GaN/A_{1.5}O₃ film at low temperature. (a) 15 K; (b) 70 K

最强的峰在 3.365 eV 处,来源于 ZnO 薄膜的中性施主束缚激子复合发光 (I_1)^[11],在其高能侧可以清楚地看到 3.375 eV、3.419 eV 两个发光峰,根据文献可以判断 3.375 eV 为自由激子 FX_A 的发光峰^[12],而 3.419 eV 处的发光峰可能是自由激子 FX_C 的发光^[13]。在这光荧光谱图中没有观察到 B 激子,并不代表 B 激子没有,而是包在 A 激子峰中。另外,根据文献的指认,3.331 eV 处的发光峰是与双电子过程有关^[12]。在低能侧,3.308、3.232 eV 的发光峰则可以认为来自于 A 自由激子的声子伴线,因为它们与自由激子 FX_A 的能量差分别约等于 ZnO 中 LO 声子能量 72 meV 的 1~2 倍,同样可以判断 3.296 eV、3.222 eV 的发光峰则来自于中性施主束缚激子复合发光 (I_1) 的声子伴线。而 A. Krost 等人^[3]在其所生长 ZnO/GaN/A_{1/2}O₃ 薄膜的低温 (6 K) CL 谱中没有观察到 FX_C 激子以及 FX_A 激子的声子伴线。一般情况下,只有在高质量的外延膜和体单晶材料中才能观察到自由激子的发射峰与声子伴线,我们在 15 K 低温下对所生长的 ZnO 薄膜中观察到自由激子发射峰与声子伴线,证明其具有较高的晶体质量。

图 6(b) 是样品低温 70 K 的光荧光谱,由图我们可以明显观察到位于 3.371、3.308、3.233 eV 的发光峰,强度最强的峰在 3.371 eV 处,来源于

ZnO 薄膜的 A 自由激子发射,其左边的肩膀峰来自于中性施主束缚激子 (I_1 3.362 eV)。3.308、3.233 eV 的发光峰来自于 A 自由激子的 LO 声子伴线。与 15 K PL 谱相比,整个发光峰的中心波长发生红移,这是由于热效应引起带宽变小所致。

4 结 论

以 H₂O 和 DEZn 为源材料,用常压 MOCVD 系统在 680 °C 条件下,在 GaN/A_{1/2}O₃ 模板上成功生长了 ZnO 单晶薄膜。用 AFM、DCXRD、PL 对 ZnO 薄膜的表面形貌、结晶学性质、光学性质作了综合研究。原子力显微镜测试表明:ZnO 薄膜表面平整,表面平均不平整度约为 3.8 nm;膜层致密性好,是一种高光洁度、高透明度的薄膜。X 射线双晶衍射实验验证了生长的 ZnO 样品是 (0002) 取向的单晶薄膜,ZnO (10 $\bar{1}$ 2) 面扫描的 FWHM 仅为 420 arcsec,估算所生长 ZnO 膜的位错密度大约为 10⁸/cm² 量级,这与具有器件质量的 GaN 材料的位错密度相当。室温 PL 谱中未出现与深能级中心发射相对应的发光峰,低温 PL 谱中观察到很强的自由激子和束缚激子发射以及自由激子与束缚激子的多级声子伴线,综合结果表明在 GaN/A_{1/2}O₃ 模板上外延生长的 ZnO 薄膜具有较高的质量。这种高质量的 ZnO 薄膜在光电电子技术方面有广阔的应用前景。

参 考 文 献:

- [1] Zeuner A, Alves H, Hofmann D M, *et al* Structural and optical properties of epitaxial and bulk ZnO [J]. *Appl Phys Lett*, 2002, **80**(12): 2078-2080.
- [2] Zhao Baijun, Yang Hongjun, Du Guotong, *et al* High-quality ZnO/GaN/A_{1/2}O₃ heteroepitaxial structure grown by LPMOCVD [J]. *J. Cryst. Growth*, 2003, **258**(1): 130-134.
- [3] Dadgar A, Oleynik N, Krost A, *et al* A two-step metal organic vapor phase epitaxy growth method for high-quality ZnO on GaN/A_{1/2}O₃ (0001) [J]. *J. Cryst. Growth*, 2004, **267**(1-2): 140-144.
- [4] Zheng Changda, Fang Wenqing, Wang Li, *et al* Misorientation and bending of ZnO films on sapphire by X-ray double crystal diffractometry [J]. *Chin. J. Lum in* (发光学报), 2005, **26**(3): 385-390 (in Chinese).
- [5] Voo K R W. *X-ray Diffraction in Epitaxial Growth* [M]. New York: Press Academic, 1975, 339.
- [6] Heying B, Wu X H, Keller S, *et al* Role of threading dislocation structure on the X-ray diffraction peak widths in epitaxial GaN films [J]. *Appl Phys Lett*, 1996, **68**(5): 643-645.
- [7] Liu Yichun, Zhang Xitian, Zhang Jiying, *et al* Visible luminescence mechanism of nanocrystalline ZnO thin films [J]. *Chin. J. Lum in* (发光学报), 2002, **23**(6): 563-569 (in Chinese).
- [8] Fu Zhuxi, Lin Bixia, Zhu Jie, *et al* MOCVD growth of ZnO films and their luminescence properties [J]. *Chin. J. Lum in* (发光学报), 2001, **22**(2): 119-124 (in Chinese).
- [9] Liu M, Kitai A H, Mascher P. Point defects and luminescence centers in zinc oxide doped with manganese [J]. *J.*

- Lum in* , 1992, **54**(1): 35-42
- [10] Vanheusden K, Seager C H, Warren W L, *et al* Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors [J]. *Appl Phys Lett* , 1996, **68**(3): 403-405.
- [11] Park W I, An S J, Yi Gyu-Chul, *et al* Metal-organic vapor phase epitaxial growth of high quality ZnO on Al₂O₃ (0001) [J]. *J. Mater Res* , 2001, **16**(5): 1358-1362
- [12] Jung S W, Park W L, Cheong H D, *et al* Time-resolved and time-integrated photoluminescence in ZnO epilayers grown on Al₂O₃ (0001) by metalorganic vapor phase epitaxy [J]. *Appl Phys Lett* , 2002, **80**(11): 1924-1926
- [13] Thomas D G. The exciton spectrum of zinc oxide [J]. *J. Phys Chem. Solids*, 1960, **15**: 86-89.

ZnO Thin Films Grown on GaN/Al₂O₃ Templates by Atmospheric Pressure MOCVD

DA I Jiang-nan, WANG Li, FANG Wen-qing, PU Yong, MO Chun-lan,
XIONG Chuan-bing, ZHENG Chang-da, LU Wei-hua, JIANG Feng-yi

(*Education Ministry Engineering Research Center for Luminescence*

Material and Device, Nanchang University, Nanchang 330047, China)

Abstract: ZnO, a wide direct-gap semiconductor, attracts as much attention as GaN in optoelectronics research field. Recently, there has been a great progress in the growth of ZnO thin films. But applicable ZnO optoelectronic devices have not been fabricated yet, mainly due to that sufficiently effective p-type ZnO thin films have not been obtained up to now. To solve the p-type doping problems, it is necessary to grow higher quality ZnO thin films. One of the key issues to grow high quality ZnO thin films is to find a lattice matched substrate. GaN and ZnO have close lattice constant and the mismatch of them is less than 2%, so GaN is the suitable substrate for the growth of ZnO epitaxial layers. At present, the technique of growing high quality GaN films on Al₂O₃ substrate has developed mature through the research of more than ten years, it is a feasible method to use the GaN epilayer as the buffer layers on other substrates for the growth of ZnO epitaxial layers.

ZnO films used in this study were grown by a home-built vertical atmospheric pressure MOCVD system. The GaN/Al₂O₃ templates were fabricated by a low-pressure MOCVD system (Thomas Swan, CCS). The thickness of the GaN layer was about 3 μm. We used deionized water and Zn(C₂H₅)₂ as the O and Zn sources, respectively, and nitrogen as the carrier gas. The thickness of the ZnO layer is 2 μm. ZnO epilayer characteristics were investigated by AFM, DCXRD and PL. XRD spectra showed that the threading dislocation density of the ZnO films is in the order of 10⁸ cm⁻², which is comparable to device-level GaN films. The ZnO films showed very bright near band-edge luminescence is at 3.263 eV at room temperature and the deep-level emission is quite weak in the whole spectrum. The absence of the deep-level emission peak indicates that the ZnO films are of excellent optical quality and have few interior defects. From the low temperature PL spectrum, the domination of free exciton and the appearance of its two replicas strongly further prove the high quality of the ZnO films. This superior optical feature is an indication of the potential of atmospheric pressure MOCVD for ZnO growth on epi-GaN/Al₂O₃ templates.

Key words: MOCVD; GaN/Al₂O₃; AFM; DCXRD; PL

彩图 1, 见: 方慧智 文(p. 748 ~752)

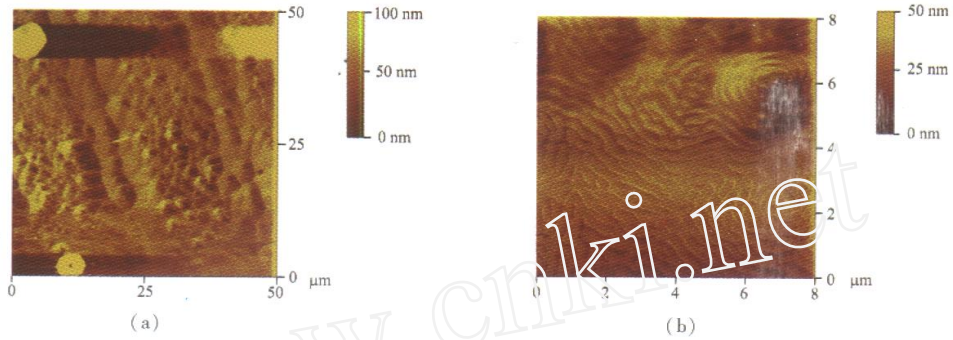


图 1 ELO-GaN 的 AFM 表面形貌图, (a) 观察范围 $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$; (b) 观察范围 $8 \mu\text{m} \times 8 \mu\text{m}$
 Fig. 1 AFM images of ELO-GaN observed at the range of (a) $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$; (b) $8 \mu\text{m} \times 8 \mu\text{m}$.

彩图 2, 见: 冯玉春 文(p. 757 ~760)

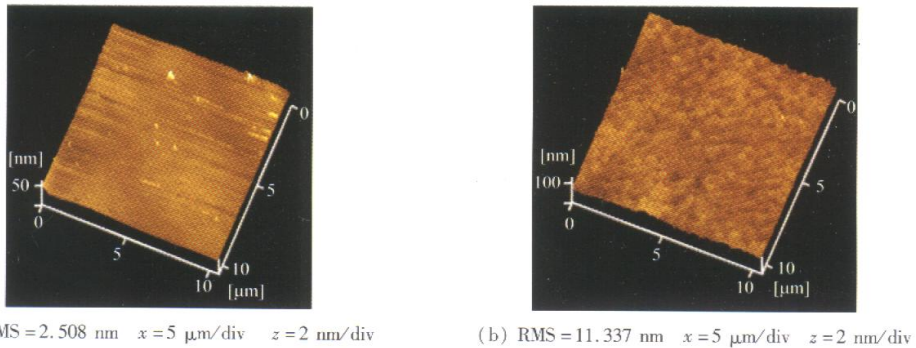


图 5 p 型 GaN 表面的 AFM 图, (a) 氧气氛下 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 退火; (b) 氧气氛下 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 退火
 Fig. 5 AFM micrographs of p-type GaN. (a) and (b) Ni-deposited, annealed at $600 \text{ }^\circ\text{C}$ and $700 \text{ }^\circ\text{C}$ under O_2 ambient.

彩图 3, 见: 戴江南 文(p. 772 ~776)

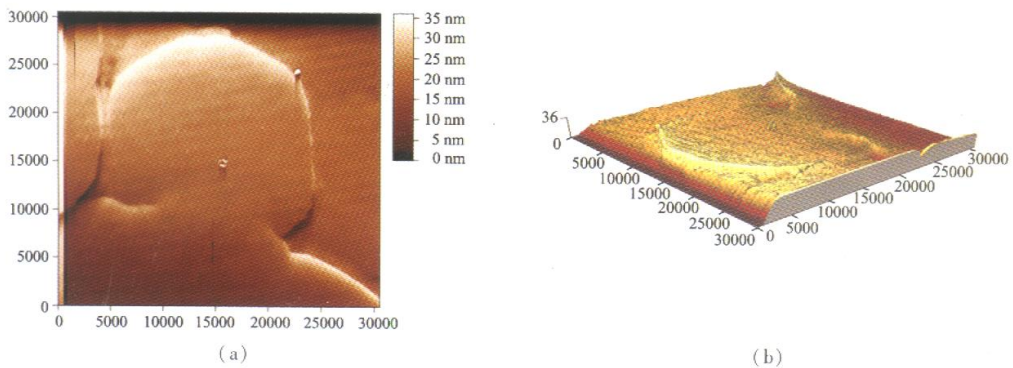


图 1 $\text{ZnO}/\text{GaN}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜的 AFM 形貌图, (a) 二维图像; (b) 三维图像
 Fig. 1 AFM images of $\text{ZnO}/\text{GaN}/\text{Al}_2\text{O}_3$ thin film. (a) 2-D image; (b) 3-D image.