

文章编号: 1000-7032(2008)05-0861-04

## 以 Au 为缓冲层在 Si 衬底上生长 ZnO 薄膜

崔军朋, 段 垚, 王晓峰, 曾一平\*

(中国科学院 半导体研究所材料中心, 北京 100083)

**摘要:** 采用化学气相沉积 (CVD) 方法在 Si(001) 衬底上分别制备了有金属 Au 缓冲层以及无 Au 缓冲层的 ZnO 薄膜。其中 Au 缓冲层在物理气相沉积 (PVD) 设备中蒸发, 厚度大约为 300 nm。有 Au 缓冲层的 ZnO 薄膜晶体质量比直接在 Si 衬底上生长有了显著提高。利用 X 射线衍射 (XRD) 研究了所生长 ZnO 薄膜的结晶质量, 有 Au 缓冲层的 ZnO 薄膜虽然仍为多晶, 但显示出明显的择优取向。用光学显微镜研究了 ZnO 薄膜的表面特征, 金属 Au 缓冲层显著地提高了在 Si 衬底上生长的 ZnO 薄膜的晶粒尺寸及平整度。同时利用室温光致发光 (PL) 谱研究了 ZnO 薄膜的光学性质, 并分析了有 Au 缓冲层的 ZnO 薄膜 NEB 发光峰强度反而弱的可能原因。

**关键词:** ZnO 薄膜; Au 缓冲层; 化学气相沉积

中图分类号: O482.31

PACC: 3250F; 7855

文献标识码: A

## 1 引 言

ZnO 是一种新型的直接带隙宽禁带半导体材料, 具有六方纤锌矿结构, 室温下禁带宽度为 3.37 eV<sup>[1]</sup>, 且激子束缚能高达 60 meV<sup>[2]</sup>, 比室温热离化能 (26 meV) 大很多, 具备了室温下短波长发光的有利条件, 可以开发短波长光电器件。因此 ZnO 的研究引起了人们的巨大兴趣<sup>[3-5]</sup>。

生长 ZnO 薄膜的衬底多种多样, 如蓝宝石<sup>[6]</sup>, Si<sup>[7]</sup>, SrAl<sub>2</sub>MgO<sub>4</sub><sup>[8]</sup>, GaAs<sup>[9]</sup>, CaF<sub>2</sub><sup>[10]</sup>, SiO<sub>2</sub><sup>[11]</sup> 等。采用同质外延是获得结晶质量较好的 ZnO 单晶薄膜的最佳选择。但目前获得高质量的 ZnO 体单晶还比较困难, 另外其生产成本也比较高, 这两点直接限制了 ZnO 体单晶的应用。采用异质外延的方法制备高质量 ZnO 单晶薄膜是值得并且正在探索的方向, 常用的衬底是蓝宝石和硅。蓝宝石衬底价格较贵, 不易解理, 难以与其他光电器件集成; 而硅衬底成本低, 容易解理, 散热性能好, 并且目前主要的光电集成器件都是集成在 Si 衬底上。因此, 在 Si 衬底上生长 ZnO 薄膜具有重要的意义。

目前在 Si 衬底上生长高质量的 ZnO 薄膜还

存在一定的困难。主要有以下几个原因: (1) 衬底与薄膜具有完全不同的晶体结构, 且晶格常数相差较多。Si 是立方晶体结构, 晶格常数  $a = 0.357 \text{ nm}$ ; 而 ZnO 是六方纤锌矿结构, 晶格常数  $a = b = 0.325 \text{ nm}$ ,  $c = 0.521 \text{ nm}$ ; (2) 二者的热膨胀系数相差较大。温度为 300 K 时, ZnO (001) 方向的热膨胀系数  $\alpha \sim 5.0 \times 10^{-6} / \text{K}$ , 而 Si 的热膨胀系数  $\alpha \sim 2.6 \times 10^{-6} / \text{K}$ <sup>[12]</sup>。在 Si 衬底上生长 ZnO 薄膜时, 大的晶格失配和热失配使得 ZnO 薄膜内容易生成失配位错和缺陷。因此在 Si 生长 ZnO 薄膜需要解决晶格失配和热失配问题, 最常用的办法是采用缓冲层。

本论文采用自行研制的 CVD 设备, 利用金属 Au 作为缓冲层, 在 Si(001) 衬底上成功生长了微米级的 ZnO 薄膜, 采用 X 射线衍射 (XRD) 研究了 ZnO 薄膜的结构特征。利用光学显微镜观测了 ZnO 的表面特征。同时利用室温光致发光 (PL) 谱研究了 ZnO 外延薄膜的光学性质。

## 2 实 验

Si 衬底采用常规的方法进行清洗, 并在氢氟酸溶液中进行脱水。然后将其放入物理气相沉积

收稿日期: 2007-10-25 修订日期: 2008-06-24

作者简介: 崔军朋 (1983-), 女, 河北石家庄人, 在读博士, 主要从事 ZnO 材料生长及器件制备的研究。

E-mail: jpcu@semi.ac.cn

\*: 通讯联系人; E-mail: ypzeng@redsemi.ac.cn

(PVD)设备中蒸发一层厚约 300 nm 的金属 Au, 再转移到化学气相沉积 (CVD) 设备的反应室中进行 ZnO 薄膜的生长。生长所用的源材料为纯度为 99.999% 的 Zn 粒和 H<sub>2</sub>O 蒸汽, 载气为高纯 N<sub>2</sub>。生长薄膜的过程分为两步, 首先在衬底温度为 650 °C 时生长约为 1 μm 的 ZnO 缓冲层, 然后将衬底温度升高到 800 °C, 原位退火 10 min, 再生长约 6 μm 的 ZnO 薄膜。为了研究金属 Au 缓冲层的作用, 在相同的生长条件下生长了一片没有 Au 缓冲层的 ZnO 薄膜作为对比。

### 3 结果与讨论

图 1 为在 Si(001) 衬底上所生长的 ZnO 薄膜的 X 射线衍射图。其中 X 射线测试设备型号为 X'Pertpro Mpd。由图可见, 无 Au 缓冲层的 ZnO 薄膜呈明显的多晶状态, 除了 ZnO(002) 和 (004) 衍射峰之外, 还出现了很多其他晶向的衍射峰。而采用了金属 Au 作为缓冲层所生长的 ZnO 薄膜, 则显示出明显的择优取向, 并且 ZnO(002) 衍射峰的强度是无 Au 缓冲层的 ZnO 薄膜的 40 倍, 由此可见, 采用金属 Au 为缓冲层, 大大改善了在 Si 衬底上生长的 ZnO 薄膜的结晶质量, 使得所生

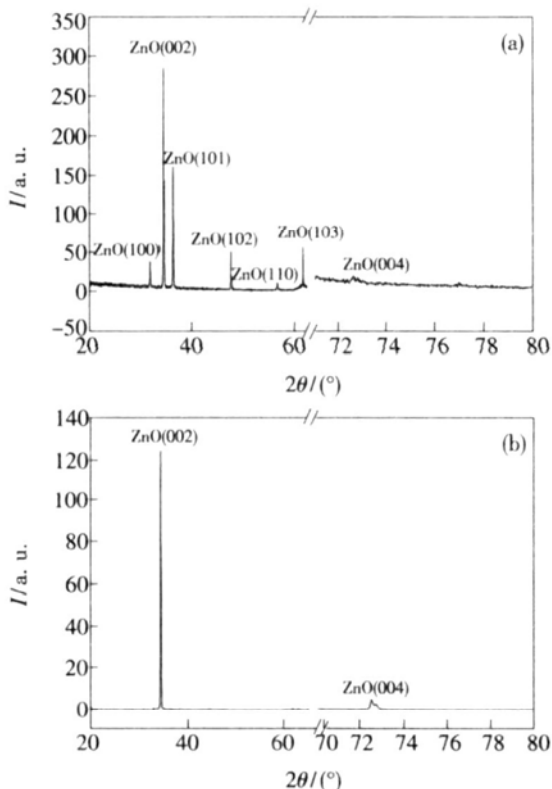


图 1 ZnO 薄膜的 X 射线衍射图 (a) 无金属 Au 缓冲层的 ZnO 薄膜; (b) 有金属 Au 缓冲层的 ZnO 薄膜

Fig 1 XRD patterns of ZnO films (a) ZnO film without Au buffer layer; (b) ZnO film with Au buffer layer

长的 ZnO 薄膜由多晶状态变为择优取向。

图 2 为由光学显微镜 (型号为 OLYMPUS-35A) 所观测的 ZnO 薄膜的表面形貌图, 放大倍数均为 4 200 倍。其中 (a) 为在无金属 Au 缓冲层的 Si 衬底上所生长的 ZnO 薄膜, 由图中可以看出, 所生长的薄膜为多晶, 并且晶粒非常小, 排列杂乱无章。而应用金属 Au 缓冲层后, ZnO 薄膜虽然仍为多晶, 但呈 (002) 择优取向, 由图 2(b) 可以看出, 晶粒尺寸明显增大, 并且表面比较平整, 说明 Au 缓冲层对 ZnO 薄膜的生长起到了一定的优化作用。

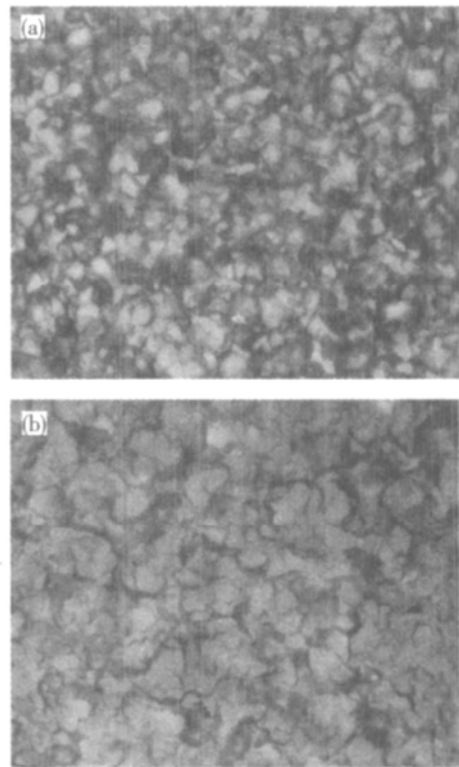


图 2 ZnO 薄膜的光学显微镜表面形貌图 (a) 无金属 Au 缓冲层的 ZnO 薄膜; (b) 有金属 Au 缓冲层的 ZnO 薄膜

Fig 2 Optical microscope surface morphology of ZnO film. (a) ZnO film without Au buffer layer; (b) ZnO film with Au buffer layer

我们还研究了所生长 ZnO 薄膜的发光性质。其室温光致发光谱如图 3 所示。由 325 nm He-Cd 激光器在室温下激发 ZnO 外延薄膜所得, 由图可观察到, 两者均在 380 nm 附近有一个近带边发光峰 (NEB), 该发光峰与自由激子的复合相关。而深能级发光峰在两个样品中均不明显, 说明两个样品均有较好的发光性质。但有趣的是, 有 Au 缓冲层的 ZnO 薄膜 NEB 发光峰的强度反而比直接在 Si 衬底上生长的 ZnO 薄膜弱, 我们分析主要

原因可能有以下几个: (1) 光致发光峰的强度与每个小晶粒的结晶质量有关, 直接在 Si 衬底上生长的 ZnO 薄膜小晶粒内部可能完整性更高一些。

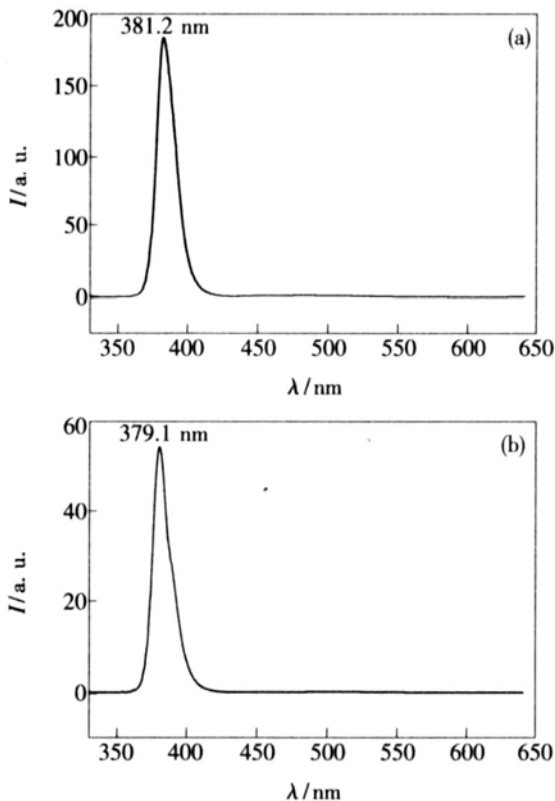


图 3 ZnO 薄膜的室温 PL 谱 (a) 没有金属 Au 缓冲层的 ZnO 薄膜; (b) 有金属 Au 缓冲层的 ZnO 薄膜

Fig 3 Room temperature PL spectra of ZnO films (a) ZnO film without Au buffer layer (b) ZnO film with Au buffer layer

(2) 载流子的限制作用有利于发光。对于无 Au 缓冲层的 ZnO 薄膜, 由于晶粒尺寸比较小, 晶粒间界相对较多, 对载流子起到了一定的限制作用, 因此发光强度会更强一些, 而有 Au 缓冲层的 ZnO 薄膜中晶粒尺寸明显增大, 因此晶粒间界相对较少, 对载流子的限制少一些, 所以发光会比较弱。(3) 直接在 Si 衬底上生长的 ZnO 薄膜表面更加粗糙, 光的提取效率更高, 更容易发射出来。确切的原因还需要进一步研究。

## 4 结 论

利用金属 Au 作为缓冲层, 在 Si(001) 衬底上进行了 ZnO 薄膜的外延生长, 在 ZnO 薄膜生长过程中, 同时生长了一个无 Au 缓冲层的 ZnO 薄膜作为对比。在粉末 X 射线衍射 (XRD) 结果中, 无金属 Au 缓冲层的 ZnO 薄膜出现了各个晶向的衍射峰, 为明显的多晶。而采用了金属 Au 缓冲层后, ZnO 薄膜则显示出明显的择优取向, 结晶质量大大提高。利用光学显微镜观测了 ZnO 样品的表面状况, 有 Au 缓冲层的 ZnO 薄膜晶粒尺寸及平整度均比直接在 Si 衬底上生长的薄膜提高了很多。同时利用室温光致发光 (PL) 谱研究了 ZnO 外延薄膜的光学性质, 结果反而与预期相反, 分析了形成该结果的可能原因。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] Tonu Aoki, Yoshinori Hatanaka, Look David C. ZnO diode fabricated by excimer-laser doping [ J ]. *Appl Phys Lett*, 2000, **76**(22): 3257-3258
- [ 2 ] Look D C, Claflin B. p-type doping and devices based on ZnO [ J ]. *Phys Stat Sol (b)*, 2004, **241**(3): 624-630
- [ 3 ] Xie Lunjun, Chen Guangde, Zhu Youzhang, et al. Photoluminescence characteristics of ZnO film grown by laser-MBE method [ J ]. *Chin. J. Lum in.* (发光学报), 2006, **27**(2): 215-220 ( in Chinese ).
- [ 4 ] Bian Jiming, Du Guotong, Hu Lizhong, et al. Growth and photoluminescence characteristics of high quality ZnO films by pulsed laser deposition (PLD) method [ J ]. *Chin. J. Lum in.* (发光学报), 2006, **27**(6): 958-962 ( in Chinese ).
- [ 5 ] Zhang Liting, Wei Ling, Zhang Yang, et al. Microstructure and photoluminescence properties of ZnO:V thin films and effect of post-annealing [ J ]. *Chin. J. Lum in.* (发光学报), 2007, **28**(4): 561-565 ( in Chinese ).
- [ 6 ] Kim I W, Kim H S, Kwon Y B, et al. Effect of ultra-thin buffer on the structure of highly mismatched epitaxial ZnO during sputter growth [ J ]. *Appl Surf. Sci.*, 2005, **241**(1-2): 261-265
- [ 7 ] Fan X M, Lian J S, Guo Z X, et al. Microstructure and photoluminescence properties of ZnO thin films grown by PLD on Si(111) substrates [ J ]. *Appl Surf. Sci.*, 2005, **239**(2): 176-181
- [ 8 ] Tsukazaki A, Ohmoto A, Onuma T, et al. Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO [ J ]. *Nat Mater.*, 2005, **4**(1): 42-46
- [ 9 ] Moon T H, Jeong M C, Lee W, et al. The fabrication and characterization of ZnO UV detector [ J ]. *Appl Surf. Sci.*,

2005, **240**(1-4): 280-285

[10] Ma Y, Du G, Wang X, *et al* Growth and characteristics of ZnO thin film on CaF<sub>2</sub>(1121) substrate by metalorganic vapor phase epitaxy [J]. *Appl Surf Sci*, 2005, **243**(1-4): 24-29

[11] Kim H W, Kim N H. Annealing effect for structural morphology of ZnO film on SiO<sub>2</sub> substrates [J]. *Mater Sci Semicon Proc*, 2004, **7**(1-2): 1-6

[12] Frank T J Smith Metalorganic chemical vapor deposition of oriented ZnO films over large areas [J]. *Appl Phys Lett*, 1983, **43**(12): 1108-1110

## ZnO Film Grown on Si Substrate with an Au Buffer Layer

CUI Jun-peng DUAN Ya-q WANG Xiao-feng ZENG Yir-ping

(Materials Science Center, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

**Abstract** ZnO epitaxial films with and without Au buffer layer were grown on Si(001) substrates by a homemade chemical vapor deposition (CVD) technique. The Au buffer layer was evaporated in a physical vapor deposition (PVD) equipment, and its thickness was about 300 nm. After that, the Au/Si(001) template was transferred to a homemade CVD system to grow ZnO epilayer. Zn and O precursors were element zinc (5N) and deionized water vapour respectively, and high-purity nitrogen gas (5N) was employed as a carrier gas. The reactor pressure was at atmospheric pressure. A 1  $\mu$ m-thick ZnO buffer layer was firstly deposited on the Au/Si(001) template at 650 °C, and annealed *in situ* at 800 °C for 10 min. Then the main layer was grown at 800 °C for 3 min. The thickness of ZnO main epilayer was about 6  $\mu$ m. The crystal properties of the ZnO films are studied by X-ray diffraction (XRD) equipment. The ZnO film directly grown on Si(001) substrate is apparently polycrystalline. Besides the diffraction peaks of ZnO(002) and (004), there are many other peaks like ZnO(102), (103) *etc*. For the ZnO film with an Au buffer layer, the crystal quality is improved a lot. Although it is still polycrystalline, the ZnO film with an Au buffer layer is highly *c*-axis oriented. Optical microscope is used to observe the surface morphologies of the ZnO films. The size of the grains and smoothness of surface of the ZnO film with an Au buffer layer are much better than that of the opposite one. The optical properties of ZnO films are examined by means of photoluminescence (PL) spectra excited by a 325 nm He-Cd laser at room temperature. There are the excitonic related near band edge (NBE) emission peaks in the ultraviolet region in both of samples. While the deep-level emission (DLE), which is usually defect-related, is difficult to observe in the spectra of both samples, which indicates that the two films have good optical qualities. It is interesting that the intensity of NBE peak of the ZnO film with an Au buffer layer is weaker than the one without Au buffer layer. The main reasons could be: (1) The intensity of NBE peak is related to the crystal quality of every single grains. For the ZnO film directly grown on Si(001) substrate, the crystal quality of the single grains may be better than the opposite one; (2) The confinement of the carriers is favor to the photoluminescence of the films. For the ZnO film without Au buffer layer, there are more grains to confine the carriers, so the intensity of NBE peak is much stronger; (3) The surface of the ZnO film without Au buffer layer is more rough, so the picking-up light efficiency is much higher, then the light is much easier to give out. Further studies are in progress to investigate this phenomenon.

**Key words** ZnO epitaxial film; Au buffer layer; CVD