文章编号：1000-7032(2012)06-0665-04

MOCVD法生长ZnO薄膜时氧源 *t*-BuOH和H_2O的比较研究

朱顺明*，黄时敏，顾书林，朱振邦，顾 然，郑有炓
（南京大学电子科学与工程学院 南京微结构国家实验室，江苏 南京 210093）

摘要： 以活性较低的叔丁醇（*t*-BuOH）和水（H_2O）作为氧源，采用MOCVD技术生长了ZnO薄膜。研究发现，*t*-BuOH作为氧源可以有效地抑制其与锌源之间的气相预反应，比H_2O作为氧源进行ZnO薄膜的外延生长具有更高的生长速率，得到的ZnO薄膜晶体质量更优，同时载流子的迁移率可以达到37.0 $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$，表明*t*-BuOH更适合作为氧源通过MOCVD系统生长ZnO薄膜。

关 键 词： ZnO；MOCVD；氧源；*t*-BuOH
中图分类号： TN304 **文献标识码：** A **DOI：** 10.3788/fgxb20123306.0665

Comparison The Effect of *t*-BuOH and H_2O as O Precursors on ZnO Films Grown by MOCVD Method

ZHU Shun-ming*, HUANG Shi-min, GU Shu-lin, ZHU Zhen-bang, GU Ran, ZHENG You-dou
(*National Laboratory of Solid State Microstructures and School of Electronic Science & Engineering*, *Nanjing University*, *Nanjing* 210093, *China*)
* *Corresponding Author*, *E-mail*: *smzhu@nju.edu.cn*

Abstract: The behaviors of ZnO films using *t*-BuOH and H_2O as oxygen precursors were investigated. Despite the fact that both *t*-BuOH and H_2O are of lower activity, the ZnO epilayer has a higher growth rate when *t*-BuOH is used as oxygen precursor, due to its more effective prevention of the gas phase pre-reaction. Compared with H_2O, ZnO epilayer get a better crystal quality by using *t*-BuOH as oxygen precursor. And the Hall mobility up to 37.0 $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ is achieved in the flim where *t*-BuOH is used as oxygen precursor. The research shows that *t*-BuOH is more suitable for oxygen precursor of the MOCVD growth of ZnO epilayer.

Key words: ZnO; MOCVD; O precursor; *t*-BuOH

1 引 言

金属有机化学气相沉积（MOCVD）技术具有生长纯度高、易于控制、大面积均匀性好的优点，可以生长超薄外延层并能获得很陡的过渡界面，适合于生长各种异质结构材料[1]。过去二十多年来，Ⅲ-Ⅴ族氮化物材料与器件的发展历史表明MOCVD是实现半导体材料与器件应用的关键技术，也是制备高性能ZnO基结构材料器件的合适技术。但到目前为止，ZnO的MOCVD制备技术

收稿日期： 2012-01-06；**修订日期：** 2012-05-02
基金项目： 国家自然科学基金（61025020，60990312）；国家“973”计划（2011CB302003）；江苏省自然科学基金（SBK201121728）资助项目
作者简介： 朱顺明（1969－），男，江苏泰州人，主要从事ZnO方面的研究。
Tel：（025）83685485

依然落后于 MBE 技术,其中最主要的原因在于依然缺乏成熟的商用 MOCVD 设备以及优化的材料生长工艺与掺杂技术。

一般认为,生长过程中氧源和锌源之间强烈的气相预反应是高质量 ZnO 薄膜 MOCVD 生长的主要技术障碍。气相预反应产生的颗粒一旦输运至衬底表面形成晶向无序的分布,将成为外延生长的成核中心,对 ZnO 薄膜的质量产生极其不利的影响。气相有机源的物理和化学特性在很大程度上决定了生长反应过程。ZnO 的生长主要使用烷烃基金属有机物,通常是二甲基锌(DMZn)和二乙基锌(DEZn)[2],其中的 Zn 具有很强的亲电子特性,这在很大程度上决定了它具有较低的分解、反应温度和较强的活性。氧源除了活性较强的氧气,反应活性略低的叔丁醇(*t*-BuOH)和 H_2O 等也备受关注,采用活性较低的氧源无疑对获得 ZnO 薄膜的高质量外延具有特别的意义。

本文以 *t*-BuOH 和 H_2O 作为氧源,采用 MOCVD 技术生长了 ZnO 薄膜。研究结果表明,*t*-BuOH 比 H_2O 更适合作为 ZnO 薄膜生长的氧源。*t*-BuOH 可以有效地抑制其与锌源之间的气相预反应,具有更高的生长速率,得到的 ZnO 薄膜晶体质量更优,同时载流子的迁移率可以达到 37.0 $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$。

2 实 验

ZnO 薄膜样品采用自行研制的 MOCVD 系统制备。衬底为蓝宝石,外延方向为(0001)。采用二甲基锌(DMZn)为锌源,叔丁醇(*t*-BuOH)和水(H_2O)分别作为氧源,H_2 作为有机源和气源的稀释气和载气。制备样品时,先在高温下对蓝宝石衬底进行预处理;然后在 470 ℃下采用不同的氧源生长 ZnO 薄膜,生长时间为 30 min;最后在 N_2 和 N_2O 气氛下对样品进行退火处理,温度为 1 000 ℃,时间为 5 min。将 *t*-BuOH 作为氧源得到的 ZnO 薄膜标为样品 A,H_2O 作为氧源得到的 ZnO 薄膜标为样品 B。采用原子力显微镜、X 射线衍射、霍尔效应、光致发光谱等技术测量和分析这两种 ZnO 薄膜的结构性质和光电性能。

3 结果与讨论

3.1 ZnO 薄膜的表面形貌和生长速率分析

图 1 为样品 A 和样品 B 的原子力显微镜表征图像。从图中可以看到,两种 ZnO 薄膜的表面都比较平整,对应的表面粗糙度分别为 7.2 nm 和 9.6 nm。实际上,A. Krost 等[3]采用 *t*-BuOH 作为氧源、退火时间为 5 min 时可以得到粗糙度小于 10 nm 的 ZnO 薄膜,其表面形貌与样品 A 相近。图 1 中的样品 A 薄膜表面呈现出六角形的侵蚀坑,体现了晶粒间有效的融合。而 Jiangnan Dai 等[4]采用 H_2O 作为氧源,在 680 ℃下制备得到的 ZnO 薄膜表面粗糙度同样可以达到 2.5 nm 左右。通过反射谱测量样品 A 的薄膜厚度约为 580 nm,而样品 B 的薄膜厚度约为 340 nm。不同的反应速率可能源于以下两个原因:一是 *t*-BuOH 的烃基是三维的球状结构,相对 H_2O 作为氧源在传输过程中能更有效地保护 Zn 原子,从而抑制住气相预反应[5];二是 *t*-BuOH 参与的中间反应过程得到的醇盐不会进一步形成聚合物,保证氧源在 ZnO 薄膜形成过程中能被有效地利用[6]。实际上,A. Waag 等采用 *i*-PrOH 和 *t*-BuOH 作为氧源,通过提高锌源流量观察到前者 ZnO 薄膜的生长速率呈现饱和,后者 ZnO 薄膜的生长速率呈现线性上升,说明 *t*-BuOH 能够提供相对富足的氧氛围。

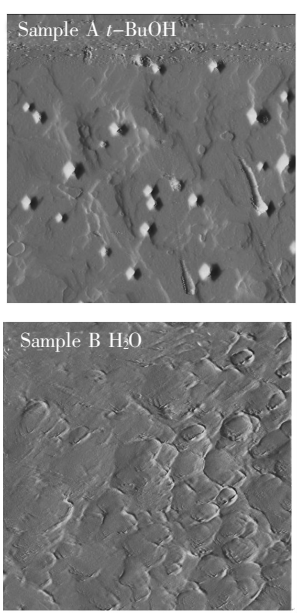

图 1 *t*-BuOH 和 H_2O 作为氧源生长的 ZnO 薄膜 AFM 谱图

Fig. 1 AFM images of ZnO with *t*-BuOH and H_2O as O precursors

3.2 晶体质量分析

图 2 为样品 A(*t*-BuOH)和样品 B(H_2O)的 X

射线衍射 ω-2θ 扫描图。图中除了出现和蓝宝石衬底相关峰以外，在 ~34.4°和 ~72.7°出现两个峰，分别对应 ZnO 的(0002)和(0004)峰，表明在蓝宝石衬底上采用不同氧源生长的 ZnO 薄膜均具有 *c* 轴高度择优取向。引用 Scherrer 公式[7]：

$$\left\{\begin{aligned}\delta\theta_{0002} &= \frac{\lambda}{2D\cos\theta_{0002}} + \varepsilon_{in}\tan\theta_{0002}\\ \delta\theta_{0004} &= \frac{\lambda}{2D\cos\theta_{0004}} + \varepsilon_{in}\tan\theta_{0004}\end{aligned}\right\}, \quad (1)$$

其中入射波长 λ = 0.154 05 nm，$\delta\theta$ 和 θ 分别是衍射峰的 FWHM 和峰位，D 和 ε 分别是相应相干长度和非平衡应力。通过 Scherrer 公式计算，可以求得样品 A 和样品 B 的相干长度分别为 ~205 nm 和 ~165 nm，说明相比于 H_2O 作为氧源，*t*-BuOH 能够使 ZnO 薄膜晶粒间更好地融合，具有更优的晶体质量。图 3 给出了样品 A 和样品 B 的 X 射线衍射(0002)峰摇摆曲线图。图中样品 A 和样品 B 对应的 FWHM 分别为 0.325°和0.857°，进一步说明 *t*-BuOH 作为氧源更容易生长得到高结晶质量的 ZnO 薄膜。

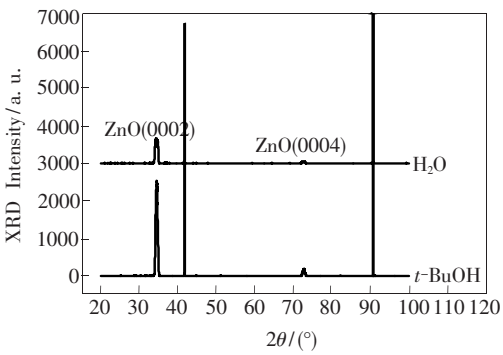

图 2　不同氧源生长的 ZnO 的 XRD ω-2θ 扫描谱图

Fig. 2　XRD ω-2θ scan patterns of ZnO with different O precursors

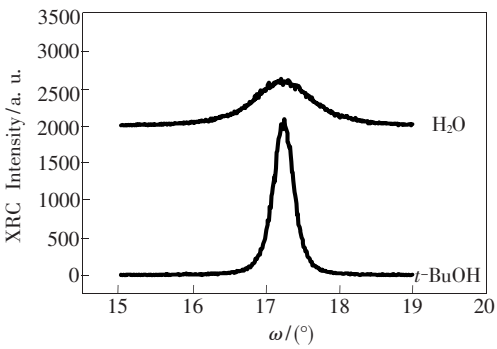

图 3　不同氧源生长的 ZnO 的 XRD(0002) ω 摇摆曲线谱图

Fig. 3　XRD (0002) ω-scan rocking curves of ZnO with different O precursors

3.3　光学和电学性质分析

图 4 为样品 A 和样品 B 的光致发光图谱。图中显示两种样品均在 ~376 nm 有一个强的带边发光峰，其中样品 A 的半高宽略小于样品 B。

采用范德堡方法 Hall 测量表征样品 A 和样品 B 的电学性质。实验得到样品 A 和样品 B 的迁移率分别为 37.0 $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ 和 6.9 $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$，载流子浓度分别为 7.5×10^{18} cm^{-3} 和 $3.7 \times 10^{18} cm^{-3}$；说明 *t*-BuOH 作为氧源生长 ZnO 薄膜具有更优的电学性质。

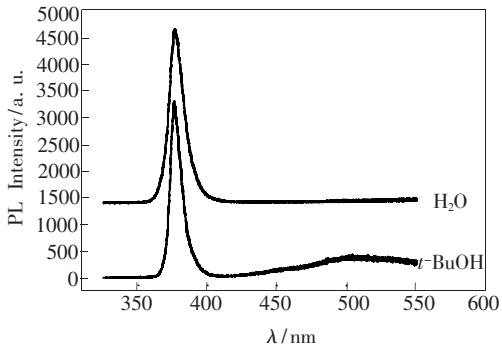

图 4　不同氧源生长的 ZnO 的光致发光谱图

Fig. 4　PL spectra of ZnO with different O precursors

4　结　　论

采用 MOCVD 方法，分别以 *t*-BuOH 和 H_2O 作为氧源生长了 ZnO 薄膜。采用原子力显微镜、X 射线衍射、霍尔效应、光致发光谱等技术对比分析了 ZnO 薄膜的结构性质和光电性能。研究发现，*t*-BuOH 作为氧源可以有效地抑制其与锌源之间的气相预反应，比 H_2O 具有更高的生长速率，得到的 ZnO 薄膜晶体质量更优，同时载流子的迁移率可以达到 37.0 $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$。上述结果表明，*t*-BuOH 更适合作为 MOCVD 方法生长 ZnO 薄膜的氧源。

参　考　文　献：

[1] Su Shichen, Lv Youming. Ultraviolet electroluminescence of ZnMgO/n-ZnO/ZnMgO/p-GaN heterojunction light emitting diode [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(8):821-824 (in Chinese).

[2] Xu Lu, Liang Hongwei, Liu Yuanda, *et al*. Cu-doped ZnO thin film prepared by metallorganic chemical vapor deposition [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(9):956-961 (in Chinese).

[3] Krost A, Christen J, Oleynik N, *et al*. Ostwald ripening and flattening of epitaxial ZnO layers during in situ annealing in metalorganic vapor phase epitaxy [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 85(9):1496-1498.

[4] Dai Jiangnan, Su Hongbo, Wang Li, *et al*. Properties of ZnO films grown on (0001) sapphire substrate using H_2O and N_2O as O precursors by atmospheric pressure MOCVD [J]. *J. Cryst. Growth*, 2006, 290(2):426-430.

[5] Waag A, Gruber Th, Thonke K, *et al*. ZnO metal-organic vapor phase epitaxy: Present state and prospective applications [J]. *J. Alloys Compd.*, 2004, 371(1-2):77-81.

[6] Hahn B, Heindel G, Pschorr-Schoberer E, *et al*. MOCVD layer growth of ZnO using DMZn and tertiary butanol [J]. *Semicond. Sci. Technol.*, 1998, 13(7):788-791.

[7] Lei T, Ludwig K F, Moustakas T D. Heteroepitaxy, polymorphism, and faulting in GaN thin films on silicon and sapphire substrates [J]. *J. Appl. Phys.*, 1993, 74(7):4430-4337.

向您推荐《液晶与显示》——中文核心期刊

《液晶与显示》是中国最早创办的液晶学科专业期刊,也是中国惟一的液晶学科和显示技术领域中综合性专业学术期刊。它由中国科学院长春光学精密机械与物理研究所、中国光学光电子行业协会液晶专业分会和中国物理学会液晶分会主办,科学出版社出版。

《液晶与显示》以研究报告、研究快报、综合评述和产品信息等栏目集中报道国内外液晶学科和显示技术领域中最新理论研究、科研成果和创新技术,及时反映国内外本学科领域及产业信息动态,是宣传、展示我国该学科领域和产业科技创新实力与硕果,进行国际交流的平台。本刊是英国《科学文摘》(INSPEC)、美国《化学文摘》(CA)、俄罗斯《文摘杂志》(AJ)、美国《剑桥科学文摘》(CSA)、"中国科技论文统计源期刊"等20余种国内外著名检索刊物和文献数据库来源期刊。

《液晶与显示》征集有关各类显示材料及制备方法、液晶显示、等离子体显示、阴极射线管显示、发光二极管显示、有机电致发光显示、场发射显示、微显示、真空荧光显示、电致变色显示及其他显示、各类显示器件物理和制作技术、各类显示新型模式和驱动技术、显示技术应用、显示材料和器件的测试方法与技术、成像技术和图像处理等研究论文。《液晶与显示》热忱欢迎广大作者、读者广为利用,踊跃投稿。同时,竭诚欢迎社会各界洽谈广告业务、合作组织技术交流与信息发布活动。

《液晶与显示》为双月刊,国内定价40元。国内邮发代号:12-203;国外发行代号:4868BM。

地 址: 长春市东南湖大路3888号
《液晶与显示》编辑部
邮 编: 130033
电 话: (0431)86176059
E-mail: yjxs@ciomp.ac.cn

国内统一刊号: CN 22-1259/O4
国际标准刊号: ISSN 1007-2780
国际刊名代码(CODEN): YYXIFY
传 真: (0431)84695881
网 址: www.yjyxs.com