

文章编号: 1000-7032(2018)10-1425-06

生长温度对 MOCVD 外延 ZnO 纳米结构的影响

徐德前, 庄仕伟, 马 雪, 徐佳新, 张宝林*

(集成光电子学国家重点联合实验室 吉林大学电子科学与工程学院, 吉林 长春 130012)

摘要: 为了探究生长温度对外延 ZnO 纳米结构的影响, 得到 ZnO 纳米结构可控生长的生长温度条件。利用金属有机化学气相沉积(MOCVD)方法, 设计并获得了不同生长温度的 ZnO 外延样品, 并对所有样品进行了表面形貌、光学特性、电学特性表征和结晶质量表征。实验结果表明: 600 °C 生长的 ZnO 纳米柱横向尺寸最小, 为 65 nm 左右, 其光学特性也相对较好, 晶体衍射峰的半峰宽最小, 为 0.165°, 晶粒尺寸最大, 为 47.6 nm; 电学性质相对最优的为 640 °C 生长的 ZnO 样品, 霍尔迁移率高达 23.5 cm²/(V·s)。通过结果分析发现, 生长温度能影响外延 ZnO 的生长模式, 从而影响 ZnO 的形貌、光学、电学和晶体质量等特性。

关键词: ZnO; MOCVD; 生长温度; 纳米结构

中图分类号: TP394.1; TH691.9

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20183910.1425

Effect of Growth Temperature on Epitaxial ZnO Nanostructures by MOCVD

XU De-qian, ZHUANG Shi-wei, MA Xue, XU Jia-xin, ZHANG Bao-lin*

(State Key Laboratory of Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China)

* Corresponding Author, E-mail: zbl@jlu.edu.cn

Abstract: To investigate the effect of growth temperature on epitaxial ZnO nanostructures and optimize the growth temperature conditions for controlled growth of ZnO nanostructures, ZnO epitaxial samples with different growth temperatures were designed and obtained by metal organic chemical vapor deposition (MOCVD). All the samples were characterized by surface morphology, optical, electrical and crystal quality characterizations. The experimental results show that the ZnO nanorods grown at 600 °C have the smallest transverse dimension of about 65 nm, which the optical properties are the best. Its FWHM of the diffraction peak is the smallest of 0.165° with the largest grain size of 47.6 nm. Among these samples, the sample grown at 640 °C has the relatively optimal electrical property, with the Hall mobility of 23.5 cm²/(V·s). Through the analysis of the results, it is found that the growth temperature can affect the growth mode of epitaxial ZnO and thus the morphology, optical, electrical and crystal properties of ZnO.

Key words: ZnO; MOCVD; substrate temperature; nanostructures

1 引 言

ZnO 是一种直接宽带隙半导体材料, 室温时

禁带宽度可达 3.37 eV, 激子束缚能高达 60 meV; 与 GaN 相比, ZnO 外延生长温度更低, 器件制作易于刻蚀, 这使得 ZnO 在制备短波紫外发光二极

收稿日期: 2018-01-25; 修订日期: 2018-03-24

基金项目: 国家自然科学基金(61574069)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(61574069)

管(LEDs)和激光器件(LDs)等领域有重要的应用价值^[1-9]。此外,ZnO材料还因其出色特性而被应用在透明导电薄膜、压电换能器和传感器、探测器等方面^[10-12]。纳米ZnO是当前纳米材料中最为出色的材料之一,热稳定性好,结构丰富,包括纳米线、纳米柱、纳米墙等结构^[13-15],与体材料相比,具有不同的力学、电学、光学等特性,广泛应用于纺织日化工业,玻璃工业,电子工业等方面^[16-21]。

ZnO纳米结构的研究近年来才有所发展,原因在于纳米材料的制备难于做到结构尺寸形态、光电、结晶性以及重复性等的可控生长。如何提高纳米ZnO纳米结构生长的可控性一直是研究者们努力追寻的目标,而纳米结构生长机理的研究对于这个目标的实现具有重要意义。金属有机物化学气相沉积(Metal organic chemical vapor deposition, MOCVD)技术因为具有较高重复性,并且外延材料的质量较好,可大面积高效生产等优点,成为了制备ZnO纳米结构的关键技术。生长温度一直是MOCVD外延材料的重要生长参数,是实现ZnO纳米结构可控生长的重要方面。研究其对外延材料的影响,有助于研究者们探究不同温度下纳米结构生长的机理,从而获得ZnO纳米结构可控生长。

本文通过MOCVD技术,生长时控制不同的生长温度,在蓝宝石衬底上外延ZnO纳米结构,通过对样品的表面形貌、光学、电学和结晶质量的表征,得到不同生长温度下的ZnO纳米结构的特性,详细分析了生长温度对外延ZnO纳米结构外延生长的影响机理。

2 实 验

本文采用实验室自主研制的氧化物MOCVD系统在蓝宝石(*c*-Al₂O₃)衬底的(0001)晶面上制备ZnO纳米结构。实验系统中高纯氦气(99.999%)作为载气,锌源和氧源分别为二乙基锌(DEZn)和高纯氧气(99.999%)。主层生长时,锌源和氧气流量分别控制为9.3 μmol/min和8.0 mmol/min,反应室压强设置为76 Pa,生长时间全部设定为60 min。为了研究生长温度对外延纳米结构的影响,根据生长时的不同衬底温度560,580,600,620,640 °C,分别将生长样品标记为S1、S2、S3、S4、S5、S6批次。

样品的表面形貌通过JEOL-7500F型扫描电子

显微镜(SEM)观察得到,利用光致发光(PL)系统进行ZnO纳米结构的光学性质表征,其中激发光源采用He-Cd激光器(325 nm,30 mW),光栅光谱仪为Horriba iHR550型紫外可见光谱仪。利用ACCENT HL5500PC型的霍尔(Hall)测试系统进行样品的电学测试,采用Rigaku TTR III X射线衍射仪(XRD)分析ZnO纳米结构的结晶质量。除低温PL测试外,其他测试表征都在室温下进行。

3 结果与讨论

3.1 生长温度对ZnO纳米结构表面形貌的影响

图1为不同生长温度下得到的S1~S5的ZnO纳米结构的SEM照片,其中图1(a)~(e)分别为S1~S5批次ZnO样品的表面形貌图,图1(f)~(j)分别为S1~S5批次ZnO样品的断面形貌图。通过表面形貌的分析可以发现,在蓝宝石(0001)衬底上生长ZnO时,S1~S4批次生长的ZnO均为纳米柱包裹生长结构,较低温度范围时,纳米柱的横向直径较小。当温度到达600 °C即S3样品的生长温度时,纳米柱表现比较均匀一致,结构整齐,横向直径最小,~65 nm。温度继续升高至620 °C,ZnO纳米柱密度变小,横向直径变大,最大在200 nm左右。S5批次生长的ZnO,表面趋于成膜结构。

当生长温度比较低时,吸附原子在生长表面的迁移率很低,容易出现柱状生长模式(CG生长模式)。这是因为,在*c*-Al₂O₃衬底上外延ZnO,由于存在相对较大的晶格失配(18.4%)^[22],三维的柱状生长可以有效地释放由晶格失配引入的应力。单根纳米柱的直径越小,说明对应的体表面能越大,释放的应力越多,生长越稳定,本实验中,S3样品属于相对稳定的外延状态,因此该批次的纳米柱生长均匀一致,横向尺寸最小。当温度继续升高时,由于ZnO晶格的热膨胀系数比蓝宝石晶格在(0001)面的膨胀系数要小,由此引起的对应热失配缓解了低温时的部分晶格失配应力,导致总体应力能降低,对外表现为释放的应力减小,单根纳米柱的体表面能减小,横向直径变大,此时的状态对应S4批次。当衬底处于高温状态时,外延产生的纳米柱更加倾向于侧向生长并互相融结,并且温度升高促进了吸附原子在表面的移动,利于得到二维模式的生长,从而出现S5批次样品的成膜趋势。

3.2 生长温度对 ZnO 纳米结构光学特性的影响

图 2 为不同生长温度下外延得到的 S1 ~ S5 批次的 ZnO 纳米结构在室温下的光致发光 (PL) 谱。通过对 PL 谱的分析发现, S1 ~ S5 样品在 376 nm 附近都有较强的紫外发光峰出

现, 为典型的 ZnO 材料的近带边发射峰 (NBE), 其中发光峰最强的样品为 S3 样品, 最弱的为 S5 样品。另外所有批次样品的深能级发光峰很弱甚至忽略不计, 说明对应的氧空位或锌间隙相对较少。

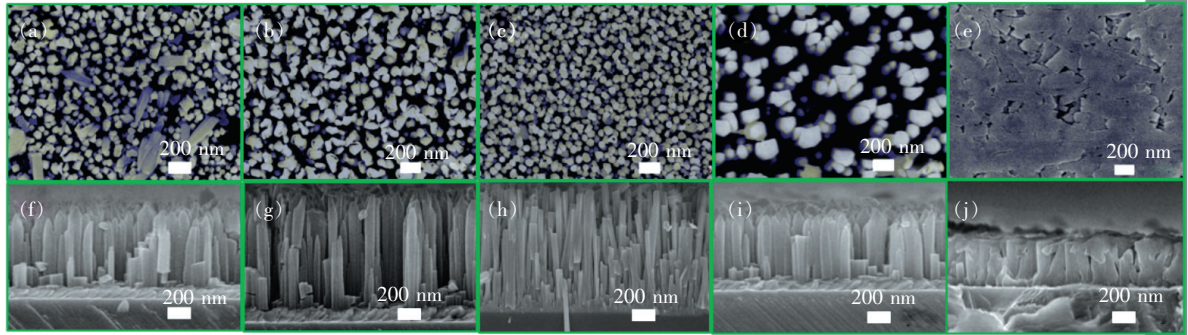


图 1 不同生长温度生长的 ZnO 纳米结构的 SEM 形貌。其中 (a) ~ (e) 分别为 S1 ~ S5 批次 ZnO 样品的表面形貌图; (f) ~ (j) 分别为 S1 ~ S5 批次 ZnO 样品的断面形貌图。

Fig. 1 SEM images of ZnO nanostructures grown for various growth temperatures. (a) - (e) are the surface morphologies of batch S1 - S5 ZnO, respectively. (f) - (j) are the cross-sectional morphologies of batch S1 - S5 ZnO, respectively.

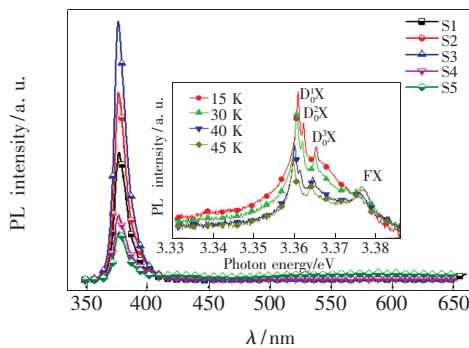


图 2 不同生长温度生长的 ZnO 纳米结构的 PL 谱; 插图为 S1 批次的 15, 30, 40, 45 K 温度下的激子发射谱。

Fig. 2 PL spectra of ZnO nanostructures grown for various growth temperatures. Inset are the exciton emission spectra of batch S1 at 15, 30, 40, 45 K, respectively.

PL 发光峰的发光强度跟辐射复合和非辐射复合的比率相关。我们推测, 外延得到的 S3 批次的 ZnO 纳米结构其晶体质量更优, 样品内存在的非辐射复合中心较其他样品少, 辐射复合过程相对非辐射复合更加占优, 因此 S3 批次样品的室温 PL 谱强度要大于 S1、S2 和 S4。S5 样品的形貌更接近二维生长形貌, 同等激发条件下, 其他样品为分立六棱柱纳米柱结构, 受激产生的光子会在这种规则结构中有一定的自发激荡放大作用, 即 WGM 模式^[23], 使得其发光优于二维形貌, 因此

S5 样品的 PL 谱强度相对最弱。所有批次样品的深能级发光峰很弱, 我们认为这是 MOCVD 外延制得的 ZnO 纳米结构缺陷比较少且几乎无深能级杂质掺入。为了进一步通过 PL 谱确定外延层的质量, 我们进行了 S1 样品的低温 PL 谱研究, 对其激子发射谱进行了分析。图 2 的插图为 15, 30, 40, 45 K 温度下的激子发射谱。在低温时, 占据主导位置的是 ZnO 典型的中性施主束缚激子发射峰 D_0^1X 、 D_0^2X 、 D_0^3X 和自由激子发射峰 FX ^[24-25], 并没有发现其他的杂质峰出现。并且在 15 K 条件下, 3.361 eV 激子发射谱的半高宽已经窄到 0.44 meV。这表明, 我们外延得到的 ZnO 纳米结构具有较高质量^[26]。

3.3 生长温度对 ZnO 纳米结构电学特性的影响

为了探究不同生长温度对 ZnO 纳米结构的电学性质的影响, 我们对 S1 ~ S5 样品进行了光刻腐蚀, 测试了霍尔效应。从表 1 中可以清楚地看出, 所有 ZnO 纳米结构样品导电类型均为 N 型, 载流子浓度均在 10^{17} cm^{-3} 量级。S5 样品, 其霍尔迁移率高达 $23.5 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$; S3 样品霍尔迁移率最低, 为 $2.69 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 。究其原因, S5 样品呈现二维生长的趋势, 载流子在横向传输时, 柱间晶界少, 所以对应的霍尔迁移率最高; 而其他样品都呈现三维纳米柱生长, 因此存在大量的晶界效应, 晶界效应严重阻碍了电荷的横向输运, 导致

这几批次样品霍尔迁移率都不如 S5 样品高。其中 S3 样品由于其纳米柱密度最大,直径最小,晶界更多,所以其霍尔迁移率最低。

表 1 不同生长温度的 ZnO 纳米结构 Hall 测试结果

Tab. 1 Hall measurems of ZnO nanostructures grown for various growth temperatures

Batch	Hall mobility/ ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	Concentration/ (10^{17} cm^{-3})
S1	7.77	-5.932
S2	6.75	-4.427
S3	2.69	-2.003
S4	7.85	-1.099
S5	23.5	-2.249

3.4 生长温度对 ZnO 纳米结构结晶质量的影响

为了表征生长温度对 ZnO 纳米结构的结晶质量,我们对 S1 ~ S5 批次样品进行了 XRD 测试。图 3 为不同生长温度下外延得到的 S1 ~ S5 批次的 ZnO 纳米结构的 XRD 衍射图谱。从图中可以明显看出,所有 ZnO 纳米结构都具有非常强的 (0002) 衍射峰,说明其具有完整的六方结构,且非常好的 c 轴择优取向;并且所有批次样品衍射峰的半峰宽 (FWHM) 在 $0.165^\circ \sim 0.180^\circ$ 之间。为了进一步研究生长温度对 ZnO 纳米结构结晶质量的影响,我们可以利用谢乐公式 (Scherrer 公式) 来估算 ZnO 材料的晶粒尺寸:

$$D = \frac{K\lambda}{B\cos\theta}, \quad (1)$$

其中, D 为垂直于相应晶面法线方向的平均晶粒尺寸; B 为样品衍射峰的半峰宽; K 为 Scherrer 常数,取值 0.89; λ 为 X 射线波长,取值 0.154 nm; θ 为相应镜面的布拉格衍射角。图 4 为不同样品对应的 FWHM 值和晶粒尺寸值变化曲线。我们发现, S3 样品衍射峰的半峰宽为最小值 0.165° , 对应晶粒尺寸为最大值 47.6 nm; S5 样品衍射峰的半峰宽为最大值, 对应晶粒尺寸为最小值 43.6 nm。分析认为不同生长温度下的 ZnO 对应的生长模式是影响结晶质量的关键因素。如前所述, 生长温度较高时, ZnO 呈现二维生长趋势, 而在这种生长模式中, 晶格失配引入的应力一般都是通过缺陷进行释放, 导致晶格完整性差, 因此 S5 样品衍射峰半峰宽要高于其他样品; 生长温度较低时, ZnO 呈现纳米柱状生长, 这种三维柱状模式能很好地释放由晶格失配带来的应力, 当

温度达到 600°C 时, S3 样品的 XRD 衍射峰半峰宽最小, 表明其晶体质量相对最优。

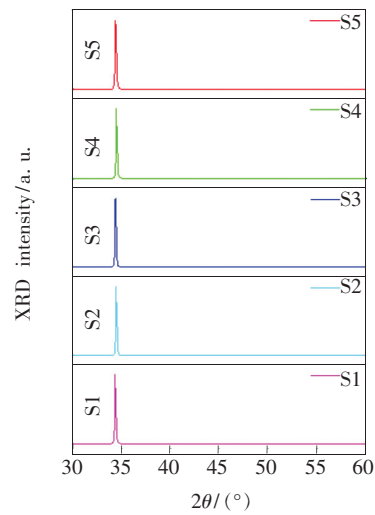


图 3 不同生长温度生长的 ZnO 纳米结构的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of ZnO nanostructures grown for various growth temperatures

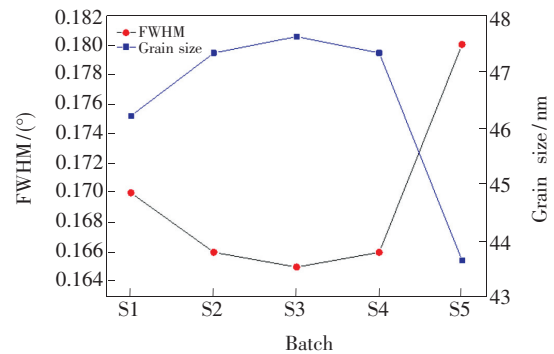


图 4 不同生长温度生长的 ZnO 纳米结构的 XRD 衍射峰的半峰宽值和晶粒尺寸图

Fig. 4 FWHM values of XRD patterns and grain sizes of ZnO nanostructures grown for various growth temperatures

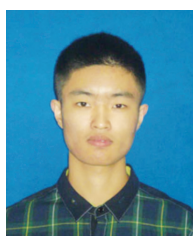
4 结 论

不同生长温度下,在蓝宝石衬底上 MOCVD 外延制备了 ZnO 纳米结构,对样品进行了表面形貌、光学、电学和结晶质量表征。实验结果表明: 600°C 生长的 ZnO 纳米柱横向尺寸最小,为 65 nm 左右,其光致发光强度最大,晶体衍射峰的半峰宽最小,为 0.165° ,晶粒尺寸最大,为 47.6 nm;电学性质相对最优的为 640°C 生长的 ZnO 样品,霍尔迁移率高达 $23.5 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 。通过实验结果详细分析了 MOCVD 外延 ZnO 纳米结构的生长机理,发现生长温度能影响外延 ZnO 的生长模式,从而影响 ZnO 的形貌、光学、电学和晶体质量等特性。

参 考 文 献:

- [1] LONG H, FANG G, HUANG H, *et al.*. Ultraviolet electroluminescence from ZnO/NiO-based heterojunction light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 95(1):131115.
- [2] 申德振, 梅增霞, 梁会力, 等. 氧化锌基材料、异质结构及光电器件 [J]. 发光学报, 2014, 35(1):1-60.
SHEN D Z, MEI Z X, LIANG H L, *et al.*. ZnO-based material, heterojunction and photoelectronic device [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2014, 35(1):1-60. (in Chinese)
- [3] 赵鹏程, 张振中, 姚斌, 等. 低温外延生长平整 ZnO 薄膜 [J]. 发光学报, 2014, 35(5):542-547.
ZHAO P C, ZHANG Z Z, YAO B, *et al.*. Smooth surface morphology of ZnO thin films on sapphire at low temperature [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2014, 35(5):542-547. (in Chinese)
- [4] HUANG M H, MAO S, FEICK H, *et al.*. Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers [J]. *Science*, 2001, 292(5523):1897-1899.
- [5] SAHOO T, KANG E S, KIM M, *et al.*. Growth of ZnO thin film on p-GaN/sapphire (0001) by simple hydrothermal technique [J]. *J. Cryst. Growth*, 2008, 310(3):570-574.
- [6] 崔夕军, 庄仕伟, 张金香, 等. 温度对 Si 上 MOCVD-ZnO 成核与薄膜生长特性的影响 [J]. 发光学报, 2015, 36(4):408-412.
CUI X J, ZHUANG S W, ZHANG J X, *et al.*. Effect of temperature on the nucleation and epitaxial films of ZnO on Si substrates grown by MOCVD [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2015, 36(4):408-412. (in Chinese)
- [7] ZHUANG S W, WU B, XU H, *et al.*. UV-visible broad spectrum light emitting device of ZnO/MgO/ITO structure [J]. *J. Lumin.*, 2017, 187:428-432.
- [8] ÖZGÜR Ü, ALIVOV Y I, LIU C, *et al.*. A comprehensive review of ZnO materials and devices [J]. *J. Appl. Phys.*, 2005, 98(4):11-16.
- [9] CHEN H S, TING S Y, LIAO C H, *et al.*. Vertical CdZnO/ZnO quantum-well light-emitting diode [J]. *IEEE Photon. Technol. Lett.*, 2013, 25(3):317-319.
- [10] CHENG J, ZHANG Y, GUO R. ZnO microtube ultraviolet detectors [J]. *J. Cryst. Growth*, 2008, 310(1):57-61.
- [11] ZHANG T C, GUO Y, MEI Z X, *et al.*. Visible-blind ultraviolet photodetector based on double heterojunction of n-ZnO/insulator-MgO/p-Si [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 94(11):110-112.
- [12] 周剑, 何兴理, 金浩, 等. 基于 ZnO 压电薄膜的柔性声表面波器件 [J]. 光学精密工程, 2014, 22(2):346-350.
ZHOU J, HE X L, JIN H, *et al.*. Flexible ZnO thin film SAW device on polyimide substrate [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2014, 22(2):346-350. (in Chinese)
- [13] ZHUANG S W, XU D Q, XU J X, *et al.*. Temperature-dependent photoluminescence on organic inorganic metal halide perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{1-x}\text{Cl}_x$ prepared on ZnO/FTO substrates using a two-step method [J]. *Chin. Phys. B*, 2017, 26(1):482-487.
- [14] FANG F, ZHAO D X, ZHANG J Y, *et al.*. The influence of growth temperature on ZnO nanowires [J]. *Mater. Lett.*, 2008, 62(6-7):1092-1095.
- [15] NGOM B D, CHAKER M, MANYALA N, *et al.*. Temperature-dependent growth mode of W-doped ZnO nanostructures [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2011, 257(14):6226-6232.
- [16] SOMA H, UENAKA Y, ASAHARA A, *et al.*. Ultraviolet stimulated emission from high-temperature-annealed MgO microcrystals at room temperature [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2015, 106(4):459-461.
- [17] WANG L N, FANG X Y, HOU Z L, *et al.*. Polarization mechanism of oxygen vacancy and its influence on dielectric properties in ZnO [J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2011, 28(2):027101.
- [18] SARDÁ C, ESCALANTE G, GARCÍA-DÍAZ I, *et al.*. Luminescence and gas-sensing properties of ZnO obtained from the recycling of alkaline batteries [J]. *J. Mater. Sci.*, 2017, 53(3):1-8.
- [19] RAJI R, SIBI K S, GOPCHANDRAN K G. ZnO: Ag nanorods as efficient photocatalyst: sunlight driven photocatalytic degradation of sulforhodamine B [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2018, 427:863-875.
- [20] DING J, CHEN H, MA L, *et al.*. Field emission of graphene oxide decorated ZnO nanorods grown on Fe alloy substrates [J]. *J. Alloys Compd.*, 2017, 729:538-544.

- [21] SHAH S M, NAZ H, ALI R N, *et al.*. Optical and morphological studies of transition metal doped ZnO nanorods and their applications in hybrid bulk heterojunction solar cells [J]. *Arab. J. Chem.*, 2014, 10(8):1118-1124.
- [22] 伍斌. MOCVD 法制备的 ZnO 纳米结构薄膜特性及其发光器件研究 [D]. 长春:吉林大学, 2016.
WU B. *Characterization of ZnO Nanostructured Thin Films Prepared by MOCVD and Their Luminescent Devices* [D]. Changchun: Jilin University, 2016. (in Chinese)
- [23] WILLANDER M, NUR O, NUR O, *et al.*. Zinc oxide nanorod based photonic devices: recent progress in growth, light emitting diodes and lasers [J]. *Nanotechnology*, 2009, 20(33):332001.
- [24] WAAG A, GRUBER T, THONKE K, *et al.*. ZnO metal-organic vapor phase epitaxy: present state and prospective applications [J]. *J. Alloys Compd.*, 2004, 371(1):77-81.
- [25] ALVES H, PFISTERER D, ZEUNER A, *et al.*. Optical investigations on excitons bound to impurities and dislocations in ZnO [J]. *Opt. Mater.*, 2003, 23(1):33-37.
- [26] 陆大成. 金属有机化合物气相外延基础及应用 [M]. 北京:科学出版社, 2009.
LU D C. *Foundation and Application of MOCVD Epitaxy* [M]. Beijing: Science Press, 2009. (in Chinese)



徐德前(1991 -),男,山东滕州人,硕士研究生,2015 年于黑龙江大学获得学士学位,主要从事半导体光电材料及器件方面的研究。
E-mail: 1084711370@qq.com



张宝林(1964 -),男,吉林通化人,博士,教授,1999 年于中国科学院长春物理研究所获得博士学位,主要从事半导体材料及器件的研究。
E-mail: zbl@jlu.edu.cn