

LP-MOCVD 异质外延 ZnO 薄膜中的应力 及对缺陷的影响^{*}

孙贤开¹⁾ 林碧霞¹⁾²⁾ 朱俊杰¹⁾ 张 杨¹⁾ 傅竹西¹⁾²⁾

¹⁾中国科学技术大学物理系,合肥 230026)

²⁾中国科学技术大学结构分析实验室,合肥 230026)

(2004 年 9 月 22 日收到,2004 年 11 月 13 日收到修改稿)

利用低压金属有机化学气相沉积(LP-MOCVD)在 Si 基片上外延生长 ZnO 薄膜,制备了两类样品:一类是在 Si 上直接外延 ZnO,另一类是在 Si 上通过 SiC 过渡层来外延 ZnO.根据两类样品的拉曼光谱、x 射线衍射、原子力显微镜和光致发光的结果,表明 ZnO 外延薄膜中的张应力对薄膜的结晶状况有着重要的影响,使用 SiC 过渡层能够有效缓解 ZnO 薄膜中的张应力,减小缺陷浓度,提高 ZnO 外延层的质量;然后根据缺陷的形成机制进一步提出,对于 ZnO/Si,其中较大的张应力导致了高浓度的非辐射复合缺陷的形成,使得样品的紫外和绿峰的发射强度均大大降低;对于 ZnO/SiC/Si,其中较小的张应力导致 ZnO 薄膜中主要形成氧替位缺陷 O_{zn} ,从而使发光中的绿峰增强.

关键词:ZnO 薄膜,应力,缺陷,拉曼光谱

PACC:7280E,6855

1. 引 言

由于 ZnO 禁带宽度大(3.37eV)、激子束缚能高(60meV),是制备室温短波长光电子器件的优选材料,故成为当今国内外科研工作的热点.为了制备性能良好的 ZnO p-n 结,首要问题是要制备低缺陷浓度的高质量 ZnO 薄膜.由于在 Si 基片上生长 ZnO 薄膜不仅成本低廉,同时又有利于光电集成,所以是一项很有意义的工作.然而,Si 和 ZnO 的晶格存在较大的失配,导致在衬底和外延薄膜之间产生很大的应力,此应力的释放会带来缺陷或杂质的产生,从而严重降低 ZnO 薄膜的质量.因此研究 ZnO 外延薄膜中的应力和缺陷的成因及形成机制就有着十分重要的意义.在前人的工作中,曾有研究人员对非人为掺杂的 ZnO 薄膜中的缺陷作了很多研究^[1-3].本文采用 SiC 作为 Si 衬底上 ZnO 异质外延的过渡层,利用其表征的结果和在 Si 上直接外延的 ZnO 样品作对比.根据两种样品的拉曼光谱、x 射线衍射、原子力

显微镜和发光光谱的比较,加上晶格外延上的理论分析,详细讨论了外延薄膜中应力的来源,然后根据薄膜生长和后退火机制,对其中缺陷的成因及光致发光的变化给出了解释.

2. 实验方法

本实验中样品分为两类:一类是在 Si 上直接外延生长的 ZnO/Si,另一类是采用 SiC 作过渡层的 ZnO/SiC/Si.所有样品的 SiC、ZnO 层均在自行设计组装的具有高低温双反应室的 MOCVD 系统中制备而得.两种样品在反应室中淀积生长后,均在空气中经 700℃退火处理 1h.有关薄膜制备的详细过程请见参考文献[4].利用荷兰 Philips 公司的 X'Pert Pro 双晶 x 射线衍射仪来测量样品的 XRD 全程和摇摆曲线.利用 SIEKO 原子力显微镜观测样品的表面形貌.利用法国 JY 公司的 LABRAM-HR 激光共焦显微拉曼光谱仪来测量样品的拉曼(Raman)光谱,使用 Ar⁺激光器的 514.5nm 线作为激发光源.同样利用

^{*} 国家自然科学基金项目(批准号:90201038,50132040,50472009,10474091)、中国科学院知识创新工程项目(批准号:KJXC2-SW-04-02)资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: fuzx@ustc.edu.cn

该 LABRAM-HR 激光共焦显微拉曼光谱仪测量样品的光致发光谱,使用 He-Cd 激光器 325nm 线作激发光源. Raman 和光致发光的测量中均在室温进行,采用背散射几何配置.

3. 结果与讨论

3.1. 实验表征结果及薄膜中应力的来源

图 1 是 ZnO/Si, ZnO/SiC/Si 和 ZnO 单晶的 Raman 光谱. 六方纤锌矿 ZnO 属于 $C_{6v}^4 P6_3mc$ 空间群, 由群论可以预测^[5] 在 Brillouin 区中心的 Γ 点, 单晶 ZnO 有八个光学声子模式 $\Gamma_{opt} = A_1(\text{TO}, \text{LO}) + 2B_1 + E_1(\text{TO}, \text{LO}) + 2E_2$, 其中 B_1, E_2 由各自的低频模(low)和 高频模(high)组成. 在这八个模式中, 仅有 A_1, E_1, E_2 是 Raman 激活的, 而 B_1 不为 Raman 激活. 在背散射的测量条件下, 由于入射光平行于 ZnO 的 c 轴照射到样品上, 这时只有 E_2 和 $A_1(\text{LO})$ 是允许的. 在图 1 中对应于 ZnO 的特征峰均仅观察到 $E_2(\text{high})$ 单声子模式. 这是因为, 在常压下 $E_2(\text{high})$ 模式的强度要比 $A_1(\text{LO})$ 大得多, 不易观察到 $A_1(\text{LO})$. 单晶 ZnO 的拉曼谱中 437.1cm^{-1} 处很强很锐的单一峰就是 $E_2(\text{high})$ 峰. 一般认为, $E_2(\text{high})$ 模式代表着 ZnO 六方纤锌相的结构特征, 其对应的 $E_2(\text{high})$ 峰的峰形、峰位、半宽、对称性能够表征晶格质量的好坏. 特别一提的是, 其宽度和频移与薄膜中应力大小有着密切的关系.

频端, 而张应力则将移向低频端, 并且频移与应力 σ 之间存在着简单的关系: $\Delta\alpha(\text{cm}^{-1}) = 4.4\alpha(\text{GPa})$, 即每产生 1cm^{-1} 的频移就表明薄膜中存在 0.227GPa 的净应力. 对比单晶 ZnO, 我们制备样品的 $E_2(\text{high})$ 峰均向低频方向移动, 而且由频移大小利用上述关系易得, 在 ZnO/Si 样品的 ZnO 外延层中存在 0.43GPa 的张应力, 而在 ZnO/SiC/Si 样品的 ZnO 外延层中仅存在 0.20GPa 的张应力(详细数据列于表 1 中). 这表明在 Si 上淀积 ZnO 薄膜, ZnO 外延层中均存在张应力, 而且 SiC 过渡层能有效缓解这一应力.

表 1 ZnO 单晶和 ZnO/Si, ZnO/SiC/Si 的拉曼光谱 $E_2(\text{high})$ 峰结果比较

样品	相对单晶 的频移/ cm^{-1}	$E_2(\text{high})$ 的峰值/ cm^{-1}	半宽 / cm^{-1}	样品中的应力 (负号表示张 应力)GPa
ZnO 单晶	437.1	/	9.5	/
ZnO/Si	435.2	-1.9	12.5	-0.43
ZnO/SiC/Si	436.2	-0.9	10.8	-0.20

不仅如此, 由于对于有限尺寸的样品还会存在声子的限域效应, 从而导致拉曼峰的峰形变宽、变得不对称. 这是因为, 理想晶体中声子的本征态是平面波, 具有无限长的相干长度, 对于一级拉曼散射满足动量守恒定则. 当晶体缩到纳米尺寸时, 动量守恒定则被部分解除, 这就允许波数和入射光波数相差 $2\pi/L$ 的声子也参与到一级拉曼散射(L 为样品的晶粒尺寸), 故声子散射不再限制于 Brillouin 区中心, 中心附近的声子色散也要加以考虑, 从而拉曼峰展宽、变得不对称. 在我们的测量中, 单晶 ZnO $E_2(\text{high})$ 峰的半高宽为 9.5cm^{-1} . 我们制备的 ZnO/Si 样品 $E_2(\text{high})$ 峰的半高宽为 12.5cm^{-1} , 使用了 SiC 过渡层的样品半宽减小到 10.8cm^{-1} , 并且峰的对称性上也有了一定的改善. 这些结果表明, 使用过渡层后晶粒变大, 尺寸分布更均匀.

图 2 给出了 ZnO/Si(a) 和 ZnO/SiC/Si(b) 样品的双晶 x 射线衍射 2θ 全程图及 ZnO(002) 峰的摇摆曲线, 其中全程图的扫描范围 2θ 为 $20^\circ\text{--}75^\circ$. 从图中可以明显看到, 除了 Si(111) 的衬底峰以外, A 样品仅有 ZnO 的(002) 和(004) 峰, B 样品 ZnO 的(002) 和(004) 峰高度较 A 样品更强, 半宽更窄. 除此之外, 图 2(b) 中 35.5° 处是 SiC 的(111) 峰. 对比摇摆曲线来看, 两者半高宽有很大的差别. ZnO/Si 的摇摆曲线半高宽大约在 7° 左右, 而 ZnO/SiC/Si 的半宽降到仅为

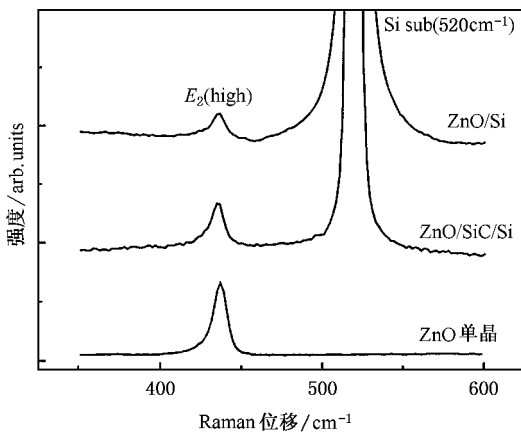


图 1 ZnO/Si, ZnO/SiC/Si 和 ZnO 单晶的 Raman 光谱

薄膜中的双轴应力会对拉曼峰位产生作用. 根据 Decremps 等人的计算和实验结果^[6], c 轴取向的 ZnO 的 $E_2(\text{high})$ 模式在双轴压应力作用下会移向高

1.5°。这与 Raman 谱的结果一致,再次表明了 SiC 过渡层使外延 ZnO 晶粒变大,取向性得以改善,结晶状况变好。这是因为, SiC 过渡层的引入调节了 ZnO 与 Si 衬底之间的晶格失配,缓解了由于晶格失配产生的张应力,促进了晶粒的生长。这由原子力显微图片进一步得以证实:因为,根据 XRD 的数据和 Scherrer 公式可以估算 ZnO/Si 样品的 ZnO 晶粒大小

约 30.8nm,而 ZnO/SiC/Si 样品的 ZnO 晶粒尺寸约 65.8nm,该数值与原子力显微图片结果基本一致,如图 3 所示。表明 SiC 过渡层确实缓解了由晶格失配产生的张应力,促进了晶粒的长大,减少了晶粒间界缺陷的形成,从而薄膜质量显著提高,其 XRD 摇摆曲线和 Raman 峰的半高宽随之减小。

图 4 为 ZnO/Si 和 ZnO/SiC/Si 样品的室温光致发

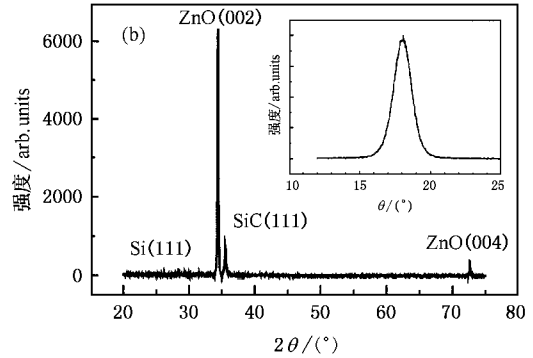
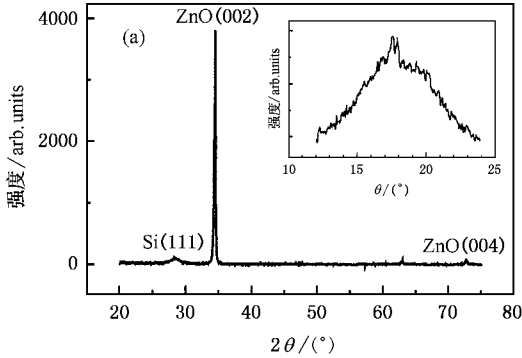


图 2 ZnO/Si(a)和 ZnO/SiC/Si(b)的双晶 x 射线衍射图(右上角的内插图分别为各自 ZnO(002)峰的摇摆曲线)

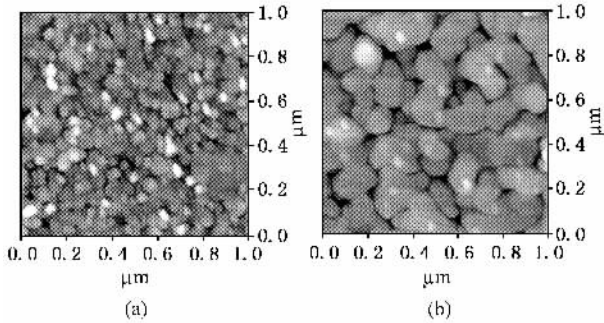


图 3 ZnO/Si(a)和 ZnO/SiC/Si(b)的原子力显微图片

光谱。两样品发光主要集中在 380nm 处的紫外发射,且都有中心位于 520nm 处微弱的绿峰发射(局部放大可观察到(a)中确有微弱绿峰,虽然图 4 显示不明显)。紫外发射对应载流子的带边跃迁,绿峰发射对

应载流子的深能级跃迁。ZnO/SiC/Si 的紫外和绿峰发射强度均远远超出 ZnO/Si。对于带边发射的增强,一般认为是由于薄膜的晶格质量提高,激子受到散射的几率减少,发射几率变大。不仅如此,ZnO/SiC/Si 的绿光发射要远比 ZnO/Si 强。对于发光谱中这些差别的根源,将在 3.2 节中详加阐述。

3.2. 缺陷的形成机制及对光致发光的影响

关于光致发光中绿光的起源,有人认为这与 V_O 、 N_{Zn} 、 Zn_i 等缺陷有关^[1,2],而我们以前的工作曾提出绿光与 O_{Zn} 缺陷有着密切的关系,是电子从导带底向禁带中 O_{Zn} 深能级跃迁的结果^[3]。对于我们在 Si(111)上异质外延 ZnO,由于 Si(111)面内原子间距(0.384nm)大于 ZnO(002)面内原子间距(0.3252nm)故在生长中 Si 衬底晶格会拉伸 ZnO 薄膜晶格,从而在 ZnO 外延层中会引入很大的张应力。然而薄膜中的张应力不可能太大,这是因为,应力越大,系统的应变能就越大。当应变能达到超过位错或缺陷的形成能时,应力就要释放,形成缺陷,使系统整体能量降低,即让系统趋于更稳定的状态。在张应力存在的条件下,薄膜的原子间距被拉大,此时容易形成填隙原子或氧反位缺陷,即 Zn_i 、 O_i 、 O_{Zn} ,因为它们均能使张应力得以释放。 O_i 作为主要形成缺陷的可能性可以首先排除。因为,从缺陷形成能上考

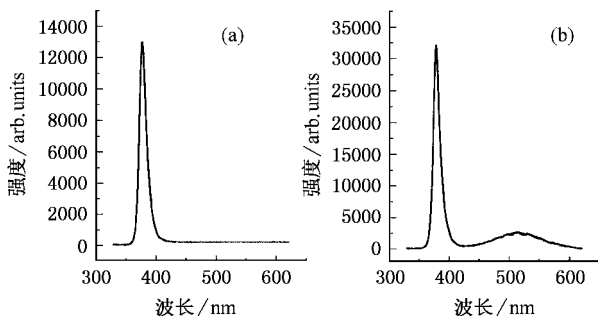


图 4 ZnO/Si(a)和 ZnO/SiC/Si(b)的室温光致发光谱

虑, O^{2-} 离子半径(0.14nm)比 Zn^{2+} 离子半径(0.074nm)几乎大一倍,故 O_i 具有大得多的缺陷形成能,在同一条件下其产生的几率将远远小于 O_{Zn} 和 Zn_i . 另外,根据我们已有的工作基础^[3],在 Si 晶片上生长的 ZnO 薄膜样品经 O_2 气氛下退火后绿峰明显增强,这排除了 Zn_i 的可能,因此发光中心只能是 O_{Zn} . 而且,在文献[3]中我们引用了孙玉明博士的全势线性多重轨道理论计算结果,表明导带底到 O_{Zn} 缺陷的能级差为 $2.38eV$ ^[7],与我们观察到的绿色发光峰能量基本一致.至此,可以认为我们制备的 ZnO 薄膜中的缺陷形成机制及光致发光差别的根源如下:

在 Si 衬底上直接外延 ZnO 薄膜,薄膜和衬底间巨大的晶格失配导致了薄膜中很大的张应力.为了释放这一张应力,降低系统的总能量,于是在薄膜中生成较多的晶格缺陷(如点缺陷、位错、晶粒间界),这些缺陷起非辐射复合中心的作用,使得样品的发光(紫外及绿峰)发生猝灭.当激发能量与强度一定时,材料的发光强度由辐射跃迁和非辐射跃迁共同决定.发光效率 η 可以由公式

$$\eta = \frac{W_R}{W_R + W_{NR}} \quad (1)$$

来描述,其中 W_R 和 W_{NR} 分别是辐射和非辐射的跃迁几率. ZnO 的辐射跃迁主要由带边跃迁和深能级跃迁组成,深能级发射由相应的特征缺陷浓度决定.而样品中那些晶格缺陷(如点缺陷、位错、晶粒间界)就起着各种各样的非辐射复合中心的作用,使 W_{NR} 大大增强,发光效率降低.根据文献[8]中的观测结果,利用微区阴极射线发光测量表明,晶粒间界区域

的确是光学不激活的.需要进一步说明的是,由于这些非辐射复合中心往往也位于禁带深处,能级与绿光中心更为接近,在能量传递上具有更大的几率,导致绿峰相对紫外峰更容易猝灭,从而其强度相比紫外峰会下降更多,即紫外峰和绿峰的强度比更大一些.这正是图 4(a)的结果.显然,这并不能说明 ZnO/Si 样品具有更好的结晶状况.当引入 SiC 过渡层后,由于调节了 Si 与 ZnO 间巨大的晶格失配,缓解了由失配所导致的张应力,于是在薄膜中生成很少量的位错缺陷,使非辐射复合中心的浓度大大降低,故样品的发光(包括紫外峰和绿峰)得以显著增强.而且由前面的分析,这时薄膜中张应力释放主要形成 O_{Zn} 缺陷,使得 ZnO/SiC/Si 的绿峰发射大大增强.

4. 结 论

根据 LP-MOCVD 生长的两套 ZnO 样品的表征结果,加以晶格外延上的理论分析,表明 Si 衬底上外延的 ZnO 薄膜中存在张应力,该应力对薄膜的结晶状况有重要影响,通过 SiC 过渡层能够缓解 ZnO 薄膜中存在的张应力,从而降低缺陷浓度,提高 ZnO 外延层的质量.进一步根据薄膜的缺陷形成机制分析提出,对于 ZnO/Si,由于存在很大的张应力,于是形成高浓度的位错缺陷来弛豫应力,从而样品的紫外和绿峰的发射强度均大大降低;对于 ZnO/SiC/Si,存在张应力较小,于是在 ZnO 薄膜中形成较多的氧替位缺陷 O_{Zn} 来弛豫应力,而正是 O_{Zn} 导致了发光中增强的绿峰发射.

[1] Leiter F H, Alves H R, Hofstaetter A, Hofmann D M and Meyer B K 2001 *Phys. Stat. Sol. (B)* **226**(1) R4—R5

[2] Yang X T, Du G T, Wang X Q, Wang J Z, Liu B Y, Zhang Y T, Liu D, Liu D and Yang S R 2003 *J. Crystal Growth* **252** 275

[3] Lin B X, Fu Z X and Jia Y B 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 943

[4] Zhu J J, Lin B X, Yao R, Zhao G L and Fu Z X 2004 *Chinese J. Semiconductor* **25** 1668 (in Chinese) [朱俊杰、林碧霞、姚然、赵国亮、傅竹西 2004 半导体学报 **25** 1668]

[5] Youn C J, Jeong T S, Han M S and Kim J H 2004 *J. Crystal Growth* **261** 526

[6] Frédéric Decremps *et al* 2002 *Phys. Rev. B* **65** 092101

[7] Sun Y M 2000 Ph. D thesis, USTC [孙玉明 2000 中国科学技术大学博士学位论文]

[8] Gruber T, Kirchner C, Thonke K, Sauer R and Waag A 2002 *Phys. Stat. Sol.* **192** 166

Studies on the strain and its effect on defects in heteroepitaxial ZnO films prepared by LP-MOCVD method^{*}

Sun Xian-Kai¹⁾ Lin Bi-Xia^{1,2)} Zhu Jun-Jie¹⁾ Zhang Yang¹⁾ Fu Zhu-Xi^{1,2)†}

¹⁾ Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

²⁾ Structure Research Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

(Received 22 September 2004 ; revised manuscript received 13 November 2004)

Abstract

High-quality ZnO films have been epitaxially grown on Si substrates by low-pressure metal organic chemical vapor deposition (LP-MOCVD) and two kinds of samples have been prepared :one is ZnO directly grown on Si while the other one grown with a SiC buffer layer. According to the results of Raman spectra ,XRD ,AFM ,and photoluminescence ,it is indicated that the tensile strain in the epitaxial ZnO films has a great influence on the crystalline quality of ZnO films ,and the SiC buffer layer can effectively modulate the tensile strain ,hence reduce the concentration of defects and improve the film quality. Then ,from the defect formation mechanism ,we suggest that for ZnO/Si ,the large tensile strain results in high concentration of non-radiation recombination centers ,which largely reduce the intensity of UV and green emissions ;but for ZnO/SiC/Si ,the small tensile strain results in oxygen antisite defects O_{Zn} in ZnO films ,which enhance the green emission in photoluminescence .

Keywords : ZnO film , metal organic chemical vapor deposition(MOCVD) , strain , defect , Raman , photoluminescence

PACC : 7280E , 6855

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant Nos. 90201038 ,50132040 ,50472009 ,10474091) and the Knowledge Innovation Program of Chinese Academy of Sciences(Grant No. KJCX2-SW-04-02).

[†] Corresponding author. E-mail : fuzx@ustc.edu.cn