

自持金刚石厚膜上沉积 N 掺杂 ZnO 薄膜的生长及电学特性

孙 剑^{1,2}, 白亦真^{1,2}, 杨天鹏³, 孙景昌², 杜国同^{2,3}

(1. 大连理工大学 三束材料改性国家重点实验室, 辽宁省 大连 116023;

2. 大连理工大学 物理与光电工程学院, 辽宁省 大连 116023;

3. 吉林大学 集成光电子国家重点实验室, 电子科学与工程学院, 长春 130012)

摘要: 采用金属有机化合物气相沉积(MOCVD)两步生长法在自持化学气相沉积(CVD)金刚石厚膜的成核面上制备 ZnO 薄膜, 并研究了薄膜的生长特性和电学特性. 结果表明, 在基片温度为 600 °C 时沉积得到的 ZnO 薄膜表面均匀, 取向较一致, 为 *c* 轴取向生长. 其载流子迁移率为 $3.79 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$.

关键词: 声表面波滤波器; 金刚石; ZnO 薄膜; 金属有机化合物气相沉积

中图分类号: O484.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1671-5489(2007)05-0822-05

Growth and Electrical Properties of ZnO Films Deposited on Freestanding Thick Diamond Films

SUN Jian^{1,2}, BAI Yi-zhen^{1,2}, YANG Tian-peng³, SUN Jing-chang², DU Guo-tong^{2,3}

(1. State Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams, Dalian University of Technology,

Dalian 116023, Liaoning Province, China; 2. College of Physics and Opto-electronic Engineering, Dalian University

of Technology, Dalian 116023, China; 3. State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics, College of Electronic

Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract: ZnO thin films were prepared on the smooth nucleation surfaces of freestanding CVD thick diamond films by metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) with two-step growth method. The growth and electrical properties of the ZnO films are characterized experimentally. The ZnO film deposited at a substrate temperature of 600 °C exhibited a clean surface with *c*-preferred orientation and had a mobility of $3.79 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$.

Key words: SAW filter; diamond; ZnO film; metal organic chemical vapor deposition

ZnO 作为新一代宽禁带多功能半导体材料^[1], 具有优异的光学、电学和压电特性, 在发光器件^[2~5]、低损光波导^[6]、太阳能电池^[7]及声表面波器件^[8~15]等领域应用广泛. 随着移动通信行业的迅猛发展, ZnO 薄膜式声表面波低损、高频滤波器以其体积小、可集成化、滤波频率高等特性, 成为第三代通信关注的焦点^[9]. 工作频率超过 1 GHz 的表面声学波滤波器在高频无线电通讯中应用广泛. 但工作频率超过 2.5 GHz 的表面声学波滤波器, 对叉指换能器电极宽度的要求是传统光刻技术的极限. 为了提高工作频率, 需要增加表面声学波滤波器的相速度, 可以通过将 ZnO 沉积在高相速度的衬底上实

收稿日期: 2006-11-01.

作者简介: 孙 剑(1981~), 女, 汉族, 博士研究生, 从事氧化锌薄膜制备与应用的研究, E-mail: sunjian81516@yahoo.com.cn.
联系人: 白亦真(1963~), 男, 汉族, 博士, 教授, 从事金刚石膜制备与应用的研究, E-mail: yizhenbai@sohu.com.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 60307002).

现^[9]. 金刚石不具备压电特性, 但具有自然界中最高弹性刚度常数, 声速达 11 000 m/s, 因此在金刚石材料上沉积 ZnO 薄膜, 声表面波可以耦合于金刚石表面, 通过该 ZnO-金刚石结构可获得高声速, 从而得到高频的表面声学波滤波器.

对于低损、高频的表面声学波滤波器, 其机电耦合系数、频率温度系数和传输衰减均受 ZnO 材料性质的影响. 因此, 高质量 ZnO 薄膜是器件制备的基础. 研究表明, 以 ZnO-金刚石-Si 结构为基体的表面声学波滤波器^[10-15]可以提高工作频率, 其中金刚石大部分为用 CVD 方法制备的非自持 10 ~ 100 μm 的金刚石薄膜. 该非自持金刚石薄膜大部分以硅基底为依托, 很难发挥金刚石高热传导性能, 因此应考虑该结构的声表面波滤波器的高功率时间耐久性.

本文利用金属有机化合物气相沉积系统(MOCVD)在自持金刚石厚膜上沉积 N 掺杂 ZnO 薄膜, 并利用扫描电子显微镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)、X 射线衍射(XRD)仪和霍尔测量系统对样品进行检测.

1 实 验

本文所用基片是通过热阴极直流辉光放电等离子体化学气相沉积(HC-PCVD)制备的厚度为 0.5 ~ 0.8 mm 的自持金刚石厚膜^[16-20], 具有高沉积速率(20 $\mu\text{m}/\text{h}$)、大沉积面积($\phi 80$ mm)以及高热导率(15 W/(K·cm)). 由于该金刚石厚膜生长面的粗糙度较高及金刚石超硬耐磨的特性, 对生长面研磨抛光非常困难, 因此本文选择较光洁的成核面作为其沉积 ZnO 的衬底表面, 降低了机械抛光的难度, 并可以充分利用金刚石的各种优异性能. 制备前先做以下预处理: 对金刚石厚膜的成核面进行机械抛光, 以满足沉积 ZnO 薄膜对衬底表面高平整度的要求, 依次用甲苯、丙酮、乙醇和去离子水超声清洗各 5 min, 以去除表面油渍, 在恒温 160 $^{\circ}\text{C}$ 对金刚石厚膜用 $V(\text{H}_2\text{SO}_4) : V(\text{H}_3\text{PO}_4) = 3:1$ 的混合液腐蚀 15 min, 并用去离子水冲洗干净, 经氮气吹干后送入反应室.

本文利用等离子体增强 MOCVD 系统制备 ZnO 薄膜. 反应源为二乙基锌(DEZn)、一氧化二氮(99.999 99%) 和氧气(99.999 99%).

氩气(99.999 999%) 作为锌源载体通过二乙基锌源瓶(源瓶温度保持 -25 $^{\circ}\text{C}$). 为提高 ZnO 薄膜质量, 在反应室压力为 61 Pa、基片温度为 400 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下先生长一层缓冲层, 时间为 3 min, 氩气和氧气流量分别为 24 000 mL/min. 这种较低温度的缓冲层生长有利于薄膜的二维生长^[21]. 实验条件如下: 氧气和一氧化二氮的流量分别为 6 000 mL/min, 薄膜基片温度分别为 600, 650, 700 $^{\circ}\text{C}$. 工作气压约为 73 Pa, 射频源功率为 200 W, 生长时间为 30 min.

利用日本 JEOL 公司生产的 JSM-6360LV 型扫描电镜和本原纳米仪器公司的 CSPM-300 型原子力显微镜分析 ZnO 薄膜表面形貌. 采用日本岛津型号为 D/Max-2400 的 X 射线衍射仪($\text{Cu } K\alpha_1$ 辐射, 波长 $\lambda = 0.154 056$ nm) 研究薄膜的结晶特性. 利用霍尔测量系统研究薄膜的电学性能.

2 结果与讨论

2.1 沉积温度对 ZnO 薄膜形貌的影响

不同基片温度下 ZnO 薄膜的 SEM 表面形貌如图 1 所示. 由图 1 可见, 当基片温度为 600 $^{\circ}\text{C}$ 时, 薄膜表面有较均匀的岛状团簇且较平整; 当基片温度为 700 $^{\circ}\text{C}$ 时, 岛状团簇变大, 表面趋于不平整. 这是由于随温度升高, 在 MOCVD 反应室里, DEZn 与 O_2 反应逐渐剧烈, 易形成 ZnO 颗粒, 而不易成膜, 使薄膜质量下降^[9], 因此在温度 600 $^{\circ}\text{C}$ 时可以得到较高表面平整度的薄膜. 当基片温度为 600 $^{\circ}\text{C}$ 时, ZnO 薄膜表面的原子力显微镜照片如图 2 所示. 由图 2 可见, 在该温度下表面岛较均匀, 表面较平整, 多数表面岛间彼此平行, 表明 ZnO 可能是取向生长. SEM 和 AFM 结果表明, 当基片温度为 600 $^{\circ}\text{C}$ 时, 在自持金刚石厚膜上沉积的 ZnO 薄膜具有较高的表面平整度, 该性能是声表面波(SAW) 器件获得较高机电耦合系数的必要条件^[5].

2.2 沉积温度对 ZnO 薄膜结晶特性的影响

不同基片温度下 ZnO 薄膜(002) 峰归一化后的 X 射线衍射谱如图 3 所示. 由图 3 可见, 随着基片



Fig. 1 SEM surface morphologies of ZnO films deposited at substrate temperature (A) 600 °C; (B) 650 °C; (C) 700 °C.

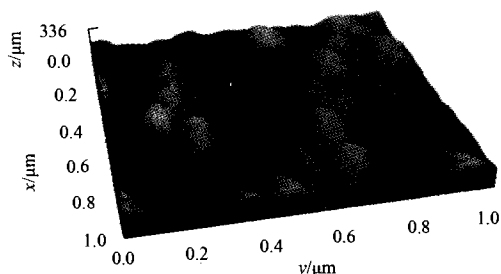


Fig. 2 AFM morphology of ZnO film deposited at substrate temperature of 600 °C

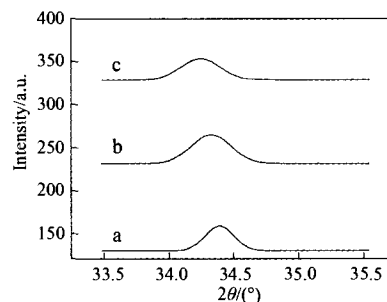


Fig. 3 Normalized XRD spectra of ZnO (002) plane at substrate temperature a. 600 °C; b. 650 °C; c. 700 °C.

温度升高, ZnO 薄膜的(002)衍射峰逐渐向低角移动, 其半峰宽逐渐增大. ZnO 薄膜的(002)衍射峰的峰位移动与薄膜应力有关, 半峰宽的变化与薄膜晶粒尺度有关^[22].

不同沉积温度下 ZnO 薄膜(002)衍射峰的峰位、半峰宽、*c* 轴晶格常数^[22]、晶粒尺寸^[23]和薄膜应力^[24]列于表 1. 由表 1 可见, 随着基片温度升高, *c* 轴晶格常数增加, 晶粒尺寸下降, 应力为压应力且不断增加. 在生长过程中, 基片温度越高, 降温后的晶格畸变越大, 产生的影响也越大^[25]. 而且基片温度越高, 由掺杂源一氧化二氮所引入的 N 元素在高压状态下会诱导出更多的缺陷而导致晶格畸变. 因此 *c* 轴晶格常数和膜基结合力增加会导致晶体质量降低.

Table 1 XRD analyses of ZnO films at substrate temperature

Temperature/°C	2θ/(°)	FWHM/(°)	Grain size/nm	<i>d</i> /nm	<i>C</i> ₀ /nm	Stress/GPa
600	34.37	0.255 2	34.06	0.260 9	0.521 7	-0.31
650	34.33	0.335 7	25.89	0.261 2	0.522 5	-0.35
700	34.24	0.357 3	24.32	0.261 9	0.523 7	-1.21

2.3 沉积温度对 ZnO 薄膜电学性能的影响

利用霍尔测量系统测量 N 掺杂 ZnO 薄膜的电学性质, 其结果列于表 2. 当温度从 600 °C 升高到 700 °C 时, ZnO 薄膜呈 n 型导电性, 迁移率不断增加. 而未掺杂的 ZnO 薄膜, n 型导电性由本征化学计量的偏离导致, 这种偏离由 O 空位、Zn 的间隙原子及少量的 H 等本征缺陷所致^[26].

Table 2 Electrical properties of as-deposited N-doped ZnO films deposited at substrate temperature

Substrate temperature/°C	Resistivity/(Ω · cm)	Mobility/(cm ² · V ⁻¹ · s ⁻¹)	Carrier concentration/cm ⁻³
600	0.198	3.79	5.52 × 10 ¹⁹
650	0.274	2.86	7.95 × 10 ¹⁸
700	0.118	0.42	1.25 × 10 ²⁰

利用 N₂O 作为掺杂剂, 其中 N 作为受主杂质, 可增大空穴浓度, O 作为施主杂质, 可增大电子浓度. ZnO 薄膜呈 n 型导电性, 表明本征的 O 空位及作为施主杂质的 O 减弱了 N 在 ZnO 中 p 型掺杂的效果, 即增大了 ZnO 薄膜中对 n 型导电的贡献. 散射效应(杂质散射、晶格振动散射等)是影响迁移率的主要因素. 迁移率随温度升高而增大, 可能由杂质散射导致^[27]. Minami^[28]研究了 ZnO 薄膜的这种电

子导电机制. 因此,当基片温度从600℃升高到700℃时,杂质增多,晶格畸变趋于剧烈,导致晶粒及微晶界面尺寸下降,与XRD结果一致.

综上,本文利用金属有机化合物气相沉积系统(MOCVD)在自持金刚石厚膜上沉积N掺杂ZnO薄膜,并利用X射线衍射(XRD)仪、扫描电子显微镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)和霍尔测量系统对样品进行检测. SEM和AFM结果表明,当温度从600℃升高到700℃时,ZnO薄膜的表面平整度降低,在600℃时得到ZnO薄膜的表面较平整. X射线衍射谱表明,当温度从600℃升高到700℃时,ZnO薄膜的晶体质量趋于下降. 霍尔测量表明,随着温度从600℃升高到700℃,ZnO薄膜呈现n型导电性,迁移率趋于下降. 当基片温度为600℃时,本文沉积的ZnO薄膜表面较均匀;取向一致,为c轴取向生长;迁移率为 $3.79 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$. 该ZnO-自持金刚石厚膜的结构充分利用了金刚石高热导率和最高声表面波速的性能,而且选择较光洁的成核面作为功能表面降低了机械抛光的难度.

参 考 文 献

- [1] Özgür Ü, Alivov Ya I, Liu C, et al. A Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices [J]. J Appl Phys, 2005, 98: 041301-041403.
- [2] Alivov Y I, Kalinina E V, Cherenkov A E, et al. Fabrication and Characterization of n-ZnO/p-AlGaIn Heterojunction Light-emitting Diodes on 6H-SiC Substrates [J]. Appl Phys Lett, 2003, 83: 4719-4721.
- [3] Ohta H, Mizoguchi H, Hirano M, et al. Fabrication and Characterization of Heteroepitaxial p-n Junction Diode Composed of Wide-gap Oxide Semiconductors p-ZnRh₂O₄/n-ZnO [J]. Appl Phys Lett, 2003, 82: 823-825.
- [4] Kong X Y, Ding Y, Yang R, et al. Single-crystal Nanorings Formed by Epitaxial Self-coiling of Polar Nanobelts [J]. Science, 2004, 303: 1348-1351.
- [5] Rau U, Schmidt M. Electronic Properties of ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells—Aspects of Heterojunction Formation [J]. Thin Solid Films, 2001, 387: 141-146.
- [6] Persegol D, Pic E, Plantier J. Experimental Study of a ZnO Modulator Using Guided Wave Resonance [J]. J Appl Phys, 1987, 62: 2563-2565.
- [7] Svensson M, Zhang F, Veenstra S C, et al. High-performance Polymer Solar Cells of an Alternating Polyfluorene Copolymer and a Fullerene Derivative [J]. Adv Mater, 2003, 15(12): 988-991.
- [8] SUN Jian, BAI Yi-zhen, YANG Tian-peng, et al. Deposition of ZnO Films on Freestanding CVD Thick Diamond Films [J]. Chin Phys Lett, 2006, 23: 1321-1323.
- [9] Assouar M B, Elmazria O, Rioboo R J, et al. Modelling of SAW Filter Based on ZnO/Diamond/Si Layered Structure Including Velocity Dispersion [J]. App Surf Sci, 2000, 164: 200-204.
- [10] Assouar M B, Bénédict F, Elmazria O, et al. MPACVD Diamond Films for Surface Acoustic Wave Filters [J]. Diam Rel Mater, 2001, 10: 681-685.
- [11] Bi B, Huang W S, Asmussen J, et al. Surface Acoustic Waves on Nanocrystalline Diamond [J]. Diam Rel Mater, 2002, 11: 677-680.
- [12] Chen J J, Zeng F, Li D M, et al. Deposition of High-quality Zinc Oxide Thin Films on Diamond Substrates for High-frequency Surface Acoustic Wave Filter Applications [J]. Thin Solid Films, 2005, 485: 257-261.
- [13] Seo S H, Shin W C, Park J S. A Novel Method of Fabricating ZnO/Diamond/Si Multilayers for Surface Acoustic Wave (SAW) Device Applications [J]. Thin Solid Films, 2002, 416: 190-196.
- [14] Lamara T, Belmahi M, Elmazria O, et al. Freestanding CVD Diamond Elaborated by Pulsed-microwave-plasma for ZnO/Diamond SAW Devices [J]. Diam Rel Mater, 2004, 13: 581-584.
- [15] El Hakiki M, Elmazria O, Assouar M B, et al. ZnO/AlN/Diamond Layered Structure for SAW Devices Combining High Velocity and High Electromechanical Coupling Coefficient [J]. Diam Rel Mater, 2005, 14: 1175-1178.
- [16] JIN Zeng-sun, JIANG Zhi-gang, BAI Yi-zhen, et al. Synthesis of Thick Diamond Film by Direct Current Hot-cathode Plasma Chemical Vapor Deposition [J]. Chin Phys Lett, 2002, 19: 1374-1376.
- [17] BAI Yi-zhen, JIANG Zhi-gang, WANG Chun-lei, et al. Effects of Alcohol Addition on the Deposition of Diamond Thick Films by DC Plasma Chemical Vapor Deposition Method [J]. Chin Phys Lett, 1998, 15: 228-229.
- [18] BAI Yi-zhen, JIN Zeng-sun, LÜ Xian-yi, et al. Influence of Cathode Temperature on Gas Discharge and Growth of

- Diamond Films in DC-PCVD Processing [J]. *Diam Rel Mater*, 2005, 14: 1494-1497.
- [19] JIN Zeng-sun, JIANG Zhi-gang, BAI Yi-zhen, et al. Synthesis of Diamond Thick Film by a Hot-cathode DC-PCVD [J]. *New Carbon Materials*, 2002, 17(2): 9-12. (金曾孙, 姜志刚, 白亦真, 等. 直流热阴极 PCVD 法制备金刚石厚膜 [J]. *新型炭材料*, 2002, 17(2): 9-12.)
- [20] BAI Yi-zhen, JIN Zeng-sun, LÜ Xian-yi, et al. High Rate Growth of Thick Diamond Films by High-current Hot-cathode PCVD [J]. *J Crystal Growth*, 2005, 280: 539-544.
- [21] Tampo H, Yamada A, Fons P, et al. Degenerate Layers in Epitaxial ZnO Films Grown on Sapphire Substrates [J]. *Appl Phys Lett*, 2004, 84: 4412-4414.
- [22] SUN Cheng-wei, LIU Zhi-wen, QIN Fu-wen, et al. Influences of Growth Temperature on the Crystalline Characteristics and Optical Properties for ZnO Films Deposited by Reactive Magnetron Sputtering [J]. *Acta Phys Sin*, 2006, 55: 1390-1397. (孙成伟, 刘志文, 秦福文, 等. 生长温度对磁控溅射 ZnO 薄膜的结晶特性和光学性能的影响 [J]. *物理学报*, 2006, 55: 1390-1397.)
- [23] Li B S, Liu Y C, Chu Z S, et al. High Quality ZnO Thin Films Grown by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition [J]. *J App Phys*, 2002, 91: 501-505.
- [24] Wang Y G, Jeong T S, Ham M S, et al. Comprehensive Study of ZnO Films Prepared by Filtered Cathodic Vacuum Arc at Room Temperature [J]. *J Appl Phys*, 2003, 94: 1597-1604.
- [25] Murbach H P, Wilman H. The Origin of Stress in Metal Layers Condensed from the Vapour in High Vacuum [J]. *Proc Phys Soc B*, 1953, 66: 905-911.
- [26] Ma Y, Du G T, Yang T P, et al. Effect of the Oxygen Partial Pressure on the Properties of ZnO Thin Films Grown by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy [J]. *J Crystal Growth*, 2003, 255: 303-307.
- [27] 刘恩科, 朱秉升, 罗晋生, 等. 半导体物理学 [M]. 4 版. 北京: 国防工业出版社, 1994: 96-98.
- [28] Minami T. New n-Type Transparent Conducting Oxides [J]. *MRS Bull*, 2000, 25: 38-44.

(责任编辑: 王 健)

2005 年综合类期刊总被引频次排序表*

期刊名称	总被引频次	排序	期刊名称	总被引频次	排序
科学通报	5 828	1	中国科学 E	573	11
实验室研究与探索	1 110	2	西北大学学报	494	12
实验技术与管理	1 073	3	浙江大学学报理学版	487	13
自然科学进展	808	4	兰州大学学报	486	14
中山大学学报	758	5	东北师大学报	484	15
南京大学学报	711	6	吉林大学学报理学版	476	16
高技术通讯	703	7	四川大学学报	473	17
武汉大学学报理学版	625	8	四川师范大学学报	452	18
厦门大学学报	606	9	江苏大学学报	431	19
北京大学学报自然科学版	589	10	西南师大学报	418	20

* 源于中国科学技术信息研究所编辑的《中国科技期刊引证报告》, 2006: 107-109.