

文章编号: 0253-2239(2006)10-1585-4

# 常压化学气相沉积技术生长 ZnO:H 薄膜的光学性质\*

李 璠 王 立 戴江南 蒲 勇 方文卿 江风益

(南昌大学教育部发光材料与器件工程研究中心, 南昌 330047)

**摘要:** 采用常压金属有机物化学气相沉积技术(AP-MOCVD),以二乙基锌(DEZn)为 Zn 源,去离子水(H<sub>2</sub>O)为氧源, N<sub>2</sub> 作载气,在外延 ZnO 薄膜的反应气氛中通入少量氢气,在 c-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 衬底上生长出了 ZnO:H 薄膜。用 X 射线双晶衍射和光致发光谱对 ZnO:H 薄膜的结晶性能和光学性质进行表征。结果表明,ZnO:H 薄膜(002)和(102)面的  $\Omega$  扫描半峰全宽分别为 46.1 mrad 和 81.4 mrad,表明该薄膜具有良好的结晶性能;室温下,ZnO:H 薄膜具有较强的紫外光发射(380 nm),在低温 10 K 光致发光谱中观测到位于 3.3630 eV 处与氢相关的中性施主束缚激子峰( $I_4$ )及其位于 3.331 eV 处的双电子卫星峰(TES)。采用退火的方法,通过观测  $I_4$  峰的强度变化,研究了氢在 ZnO:H 薄膜中的热稳定性。发现随着退火温度的升高, $I_4$  峰的强度逐渐减弱,表明在高温下退火,氢会从 ZnO 薄膜中逸出。

**关键词:** 薄膜光学; 氧化锌; 氢; 常压金属有机物化学气相沉积; 光致发光

中图分类号: O47 文献标识码: A

## Optical Properties of ZnO:H Films Grown by Atmospheric Pressure Metal Organic Chemical Vapor Deposition (AP-MOCVD)

Li Fan Wang Li Dai Jiangnan Pu Yong Fang Wenqing Jiang Fengyi

(Engineering Research Center For Luminescent Materials and Devices, Ministry of Education, Nanchang University, Nanchang 330047)

**Abstract:** ZnO:H thin films were prepared on c-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrate by adding a little of H<sub>2</sub> gas in the reaction gas when depositing ZnO films using atmospheric pressure metal organic chemical vapor deposition (AP-MOCVD) with carrier gas of nitrogen. Zn(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (DEZn) and H<sub>2</sub>O were used as Zn and O precursors, respectively. The crystallizing performance and optical properties were studied with double-crystal X-ray diffraction and photoluminescence. The full widths at half maximum of the (002) and (102) omega rocking curves of ZnO:H films were 46.1 mrad and 81.4 mrad, respectively, indicating the high crystal quality of the films. The room temperature photoluminescence (PL) spectra showed that there was a strong ultraviolet emission at 380 nm. Meanwhile, a strong hydrogen-related bound exciton peak ( $I_4$ ) at 3.363 eV and its two electron satellite at 3.331 eV were observed in the low temperature PL spectra at 10 K. In addition, the thermal stability of hydrogen in ZnO:H films were investigated by observing the intensity change of  $I_4$  peak during the annealing process. The results showed that the intensity of  $I_4$  peak decreased with the annealing temperature increasing, indicating the hydrogen would evolve out from ZnO:H films annealed at high temperature.

**Key words:** thin film optics; ZnO; hydrogen; atmospheric pressure metalorganic chemical vapor deposition; photoluminescence

## 1 引 言

氧化锌(ZnO)是一种六方结构直接宽禁带 II-VI 族半导体材料,室温下的禁带宽度约为 3.37 eV。由于 ZnO 的激子束缚能很高(60 meV),在室温下

即可观测到很强的激子复合发光。因此在短波长器件方面如发光二极管(LED),激光二极管(LD)等方面具有很大的发展潜力,成为继 GaN 后宽禁带半导体领域中的又一研究热点<sup>[1]</sup>。

\* 国家 863 计划纳米专项课题(2003AA302160)和电子信息产业发展基金资助课题。

作者简介: 李 璠(1975~),女,江西九江人,南昌大学讲师,博士研究生,主要从事半导体发光材料和器件的研究。  
E-mail: lfan@ncu.edu.cn

导师简介: 江风益(1963~),男,江西余干人,南昌大学教授,博士生导师,主要从事半导体发光材料和器件的研究。  
E-mail: jiangfy@ncu.edu.cn

收稿日期: 2005-11-08; 收到修改稿日期: 2006-03-24

近年来, C. G. van de Walle<sup>[2]</sup>采用第一性原理计算, 预测 H 在 ZnO 中的行为与在 GaN 中完全不一样, 在 GaN 中, H 是两性的, 在 n 型 GaN 中, 表现为受主, 在 p 型 GaN 中, 表现为施主; 而在 ZnO 中, H 则是以绝对带一价正电荷价态出现, 即无论是在 n 型 ZnO, 还是在 p 型 ZnO 中, 间隙 H 原子始终表现为浅施主。各研究组采用不同的方式将 H 掺入 ZnO 中, 来研究 H 在 ZnO 中的行为, 如直接或远距离 H<sub>2</sub> 等离子体辐射<sup>[3~5]</sup>、H<sub>2</sub> 离子注入<sup>[6,7]</sup>、光敏感 H 掺杂<sup>[8]</sup>等。研究表明, H 的掺入对 ZnO 的结晶质量、表面形貌、电学和光学性能均有很大影响<sup>[3~8]</sup>。K. Ip 等<sup>[7,9,10]</sup>对用离子注入和等离子体辐射方法掺入到 ZnO 中的 H 的扩散机制和热稳定性进行了研究。结果表明, H 在 ZnO 中扩散速率很快, 表现为间隙扩散机制, 随后在高温下退火, 即可逸出。

已有许多实验证据表明, H 在 ZnO 中表现为浅施主<sup>[4,5,11~15]</sup>。ZnO 的低温光致光谱中位于  $3.3631 \pm 0.0002$  eV 的峰(文献中标记为  $I_4$ ), 可归属于与 H 相关的中性施主束缚激子峰, 位于 3.331 eV 的峰为其双电子卫星峰。虽然目前人们采用了许多不同的方法将氢掺入到 ZnO 中, 但关于在生长的反应气氛中通入氢气对 ZnO 进行氢掺杂的报道还不多。本文报道用常压化学气相沉积(MOCVD)法, 在外延 ZnO 薄膜的反应气氛中通入少量氢气, 在 c-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 衬底上生长出了 ZnO:H 薄膜, 并结合退火方法对其光学性质进行了研究。

## 2 实 验

采用自行研制的常压金属有机物化学气相沉积系统<sup>[16,17]</sup>, 二乙基锌[Zn(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]作 Zn 源, H<sub>2</sub>O 作 O 源, N<sub>2</sub> 为载气, 在(0001)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 衬底上外延生长 ZnO 薄膜。生长过程如图 1 所示。在 900 °C, 通 H<sub>2</sub> 原位清洗衬底 5 min; 680 °C 下, 在衬底上生长 ZnO 缓冲层 30 s; 将 ZnO 缓冲层在 800 °C 氮气中高温重结晶 10 min; 680 °C 下, 在反应气氛中通入 10 ml/min 的氢气, 外延生长 ZnO:H 薄膜(标记为 S1), 厚度约为 3.2 μm。为比较研究, 选择了第四步外延过程中没有通氢气气氛下生长的 ZnO 薄膜(标记为 S2), 其它的生长条件与 S1 完全一致, 该薄膜厚度为 3.8 μm。用国产 15 mW 的 325 nm 紫外线 He-Cd 激光器和单色分光仪及国产的从室温到 10 K 连续可调的低温装置测低温光致发光(PL)谱。采用英国 BEDE 公司生产的 QC-200 型双晶 X 射线衍射仪

(DCXRD)检测样品的结晶性能, 靶材料为 Cu, X 射线波长为 0.154056 nm, 对所生长 ZnO 样品的对称衍射面(002)面和非对称衍射面(102)面均做了测试。

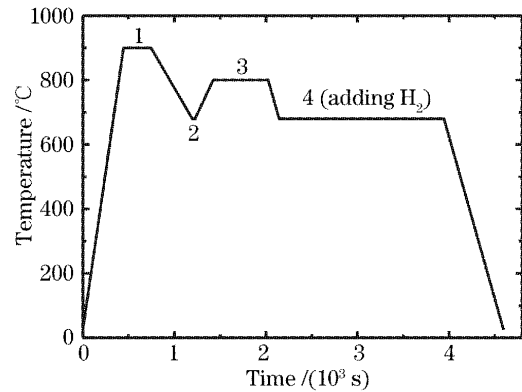


图 1 ZnO:H 薄膜的生长过程示意图

Fig. 1 Schematic illustration of growth procedures of ZnO:H thin films deposited on c-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrate

## 3 结果与讨论

图 2 为 S1 和 S2 样品的双晶(002)和(102)面的  $\omega$  摇摆曲线。从图中可读出, S1 和 S2 样品的(002)面半峰全宽(FWHM)分别 46.1 mrad 和 50.8 mrad, (102)面半峰全宽分别为 81.4 mrad 和 103.9 mrad。表明两个样品均具有良好的晶体质量。同一晶面的摇摆曲线, 样品 S1 的半峰全宽比样品 S2 明显偏小, 这可能与氢的引入有关, 但其中的机理, 还有待于进一步的研究。

图 3(a)为 S1 和 S2 样品在 325 nm 的 He-Cd 激光器激发下的室温光致发光谱。从图中可知, 在室

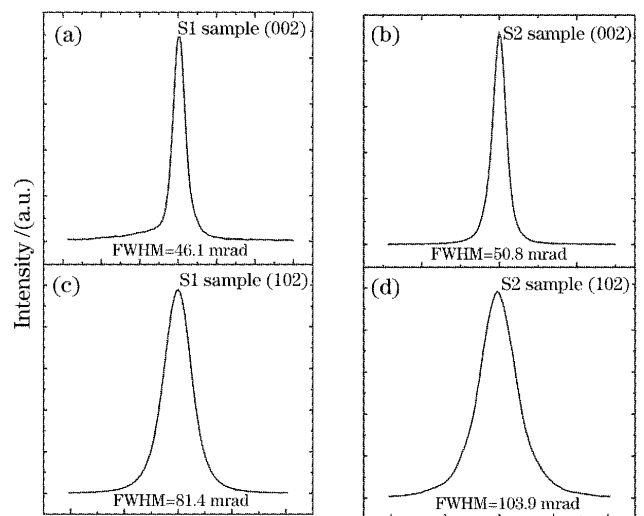


图 2 S1 和 S2 样品双晶(002)和(102)面的摇摆曲线  
Fig. 2 Double-crystal X-ray diffraction (002) and (102) rocking curves of S1 and S2 samples

温下,两个样品在 380 nm(3.27 eV)附近均出现了一较强的紫外发光峰,该峰可归结于自由激子复合

发光。除了紫外发光峰外,没有观察到明显的深能级发光,表明两个样品均具有良好的室温发光性能。

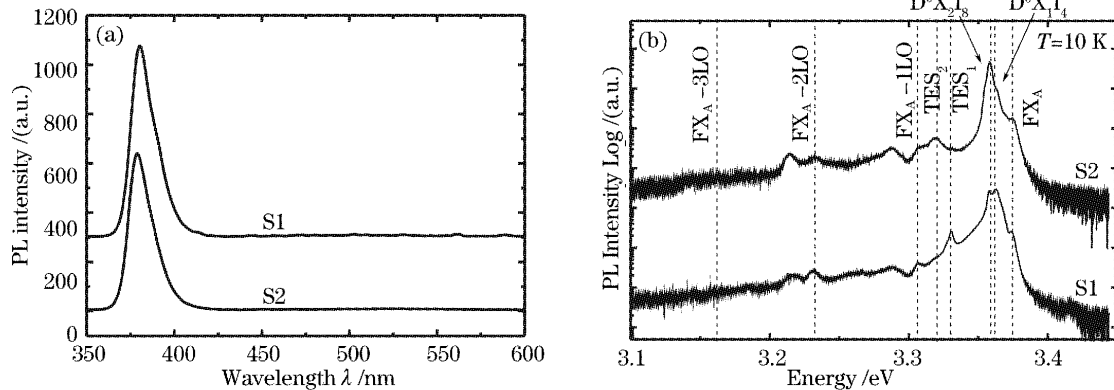


图 3 S1 和 S2 样品的室温(a),10 K 低温(b)光致发光谱

Fig. 3 Photoluminescence (PL) spectra of S1 and S2 samples measured at room temperature (a), 10 K (b)

尽管两个样品的室温发光性能基本相同,但它们的低温发光谱却并不一致。为了能够清楚地观察其差异,将两个样品 10 K 时的低温光致发光谱绘于图 3(b)。S1 样品的光致发光谱中,强度最大的峰是位于 3.3630 eV 的束缚激子峰( $D^0X_1$ ),通常将该束缚激子峰归属于与 H 相关(文献中标记为  $I_4$ )。另一个束缚激子峰( $D^0X_2$ )出现在 3.3589 eV,文献中标记为  $I_8$ ,其强度稍弱于  $I_4$ 。同时,在 3.3305 eV 和 3.3208 eV 处分别出现了两个双电子卫星峰(Two-electron satellite)  $TES_1$  和  $TES_2$ ,其中  $TES_1$  十分清晰,强度较强;而  $TES_2$  的强度则非常弱。然而,在样品 S2 的低温光谱中,占主导地位的峰是位于 3.3589 eV 的  $I_8$  峰,此时,位于 3.3630 eV 的  $I_4$  峰仅仅只是  $I_8$  峰的一个肩膀。此外,S2 样品的低温光谱中, $TES_2$  峰清晰可辨,而  $TES_1$  则强度变弱。从这些光谱中发现,当  $I_4$  强度大时, $TES_1$  峰就很清晰;当  $I_8$  强度大时,就可观测到明显的  $TES_2$  峰。由此可知, $TES_1$  是与  $I_4$  有关的双电子卫星峰,而  $TES_2$  是与  $I_8$  相关的双电子卫星峰。

如前所述, $I_4$  这一束缚激子峰是与 H 的存在有关的。将两个样品的生长条件和低温光谱结合起来分析,可以看到,因为在生长 S1 样品时,反应气体中引入了氢气,所以 S1 样品的低温光谱中与氢相关的  $I_4$  峰强表现为最强。同时与  $I_4$  相关的  $TES_1$  也较强;而生长 S2 样品时,系统中没有通入氢气,因此 S2 样品的低温光谱中  $I_8$  峰强最强,而  $I_4$  仅为  $I_8$  的一个肩膀,同时  $TES_1$  也变弱。由此可以得出,ZnO 的生长过程中,在反应气体中通入氢气,则氢气将会进入 ZnO 薄膜,生长出掺氢的 ZnO 薄膜。

将 S1 样品进行退火实验,研究在高温下,掺入

的 H 是否会从 ZnO 薄膜中逸出。将 S1 分别于 700 °C 和 800 °C 氮气下退火 30 min,测低温光谱,如图 4 所示。随着退火温度的升高, $I_4$  峰强逐渐变弱。当 S1 样品在 700 °C 退火后, $I_4$  减弱,强度开始低于  $I_8$ , $TES_1$  也随之减弱;当在 800 °C 下退火后, $I_8$  即成为光谱中最强的峰,同时,可观察到明显的  $TES_2$  峰。据此可推断,在高温下退火,H 将会逸出 ZnO 薄膜,该结果与文献[11]是一致的。

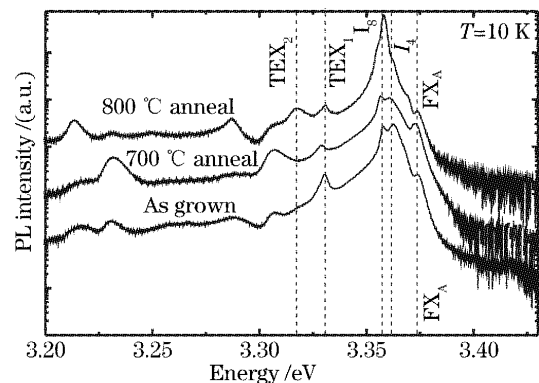


图 4 不同温度下退火后 S1 样品的低温光致发光谱

Fig. 4 Low temperature photoluminescence spectra of S1 annealed at different temperatures

## 4 结 论

以  $H_2O$  和二甲基锌为源材料,在常压化学气相沉积法系统中,通过在外延 ZnO 薄膜的反应气氛中通入少量氢气的方法,在  $c-Al_2O_3$  衬底上生长出了 ZnO:H 薄膜。用双晶 X 射线衍射对所生长的 ZnO 薄膜的结晶性能进行了表征,结果表明,生长的 ZnO:H 薄膜具有良好的结晶性能。室温下,ZnO:H 薄膜具有较强的紫外光发射,未出现与深能级中心发射相对应的发光峰。在低温 10 K 光致发光谱中,

观测到强度最大的峰是位于 3.3630 eV 处与氢相关的中性束缚激子峰  $I_4$ , 同时, 与  $I_4$  峰相关的位于 3.331eV 处的双电子卫星峰 ( $TES_1$ ) 也清晰可见。此外, 发现  $I_4$  峰和  $TES_1$  峰的强度均随着退火温度的升高而逐渐减弱, 说明在高温下退火时, H 会从 ZnO 薄膜中逸出。

### 参 考 文 献

- 1 Z. K. Tang. Self-assembled ZnO nano-crystals and ultraviolet exciton lasing at room temperature[J]. *Physics*, 2005, **34**(1): 21~30 (in Chinese)  
汤子康. 纳米结构 ZnO 晶体薄膜室温紫外激光发射[J]. *物理*, 2005, **34**(1): 21~30
- 2 Chris G. van de Walle. Hydrogen as a cause of doping in zinc oxide[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2000, **85**(5): 1012~1015
- 3 Naoki Ohashi, Takamasa Ishigaki, Nobuhiro Okada *et al.*. Passivation of active recombination centers in ZnO by hydrogen doping[J]. *J. Appl. Phys.*, 2003, **93**(10): 6386~6392
- 4 Yuri M. Strzhemechny, John Nemergut, Phillip E. Smith *et al.*. Remote hydrogen plasma processing of ZnO single crystal surfaces[J]. *J. Appl. Phys.*, 2003, **94**(7): 4256~4262
- 5 Yuri M. Strzhemechny, Howard L. Mosbacker, David C. Look *et al.*. Remote hydrogen plasma doping of single crystal ZnO[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**(14): 2545~2547
- 6 Zhen Zhou, K. Kato, T. Komaki *et al.*. Effects of hydrogen doping through ion implantation on the electrical conductivity of ZnO [J]. *International J. Hydrogen Energy*, 2004, **29**: 323~327
- 7 K. Ip, M. E. Overberg, Y. W. Heo *et al.*. Thermal stability of ion-implanted hydrogen in ZnO[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**(21): 3996~3998
- 8 Seung Yeop Myong, Koeng Su Lim. Highly stable and textured hydrogenated ZnO thin films[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**(18): 3026~3028
- 9 K. Ip, M. E. Overberg, Y. W. Heo *et al.*. Hydrogen incorporation and diffusivity in plasma-exposed bulk ZnO[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**(3): 385~387
- 10 K. Ip, M. E. Overberg, Y. W. Heo *et al.*. Hydrogen incorporation, diffusivity and evolution in bulk ZnO [J]. *Solid-State Electronics*, 2003, **47**(12): 2255~2259
- 11 D. C. Look, R. L. Jones, J. R. Sizelove *et al.*. The path to ZnO devices: donor and acceptor dynamics[J]. *Phys. Stat. Sol. (A)*, 2003, **195**(1): 171~177
- 12 K. Thonke, Th. Gruber, N. Teofilov *et al.*. Donor-acceptor pair transitions in ZnO substrate material[J]. *Physica B*, 2001, **308~310**: 945~948
- 13 Liang-Yih Chen, Wen-Hwa Chen, Jia-Jun Wang *et al.*. Hydrogen-doped high conductivity ZnO films deposited by radio-frequency magnetron sputtering[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**(23): 5628~5630
- 14 J. K. Lee, M. Nastasi, D. W. Hamby *et al.*. Optical observation of donor-bound excitons in hydrogen-implanted ZnO [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**(17): 171102~171104
- 15 H. Alves, D. Pfisterer, A. Zeuner *et al.*. Optical investigations on excitons bound to impurities and dislocations in ZnO[J]. *Opt. Mater.*, 2003, **23**(1~2): 33~37
- 16 Jiangnan Dai, Hechu Liu, Wenqing Fang *et al.*. Atmospheric pressure MOCVD growth of high-quality ZnO films on GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> templates[J]. *J. Crystal Growth*, 2005, **283**(1~2): 93~99
- 17 Li Wang, Yong Pu, Wenqing Fang *et al.*. High-quality ZnO films grown by atmospheric pressure metal-organic chemical vapor deposition[J]. *J. Crystal Growth*, 2005, **283**(1~2): 87~92