

文章编号: 0253-2239(2006)07-1112-3

# $N_2O$ 为氧源金属有机化学气相沉积生长 ZnO 薄膜的 光学性能研究\*

苏宏波 戴江南 王立蒲 勇 方文卿 江凤益\*\*

(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:** 采用常压金属有机化学气相沉积(AP-MOCVD)技术、三步生长法,分别以  $H_2O$  和  $N_2O$  为氧源,DEZn 为 Zn 源, $N_2$  作载气,在  $c-Al_2O_3$  衬底上生长出了晶体质量较好的 ZnO 薄膜。用 X 射线双晶衍射(DCXRD)和光致发光光谱对 ZnO 薄膜的结晶性能和光学性质进行表征。结果显示,ZnO 倾斜对称面(10-12)的  $\omega$  扫描半峰全宽为  $350''$ ,表明 ZnO 薄膜结晶性能良好;低温 10 K 光致发光谱结果表明, $N_2O$  为氧源生长的 ZnO 膜和  $H_2O$  为氧源生长的 ZnO 膜的发光特性明显不同,没有观察到与氢有关的中性施主束缚激子对应的 3.331 eV 双电子卫星峰(TES)。这一结果表明,用  $N_2O$  为氧源生长的 ZnO 薄膜中不易引进氢杂质。

**关键词:** 薄膜光学;双电子卫星峰;光致发光;常压有机金属化学气相沉积;ZnO; $N_2O$

中图分类号: TN304.2<sup>+</sup>2 文献标识码: A

## Optical Properties of ZnO Thin Film Grown by Atmospheric Pressure-Metal Organic Chemical Vapor Deposition Using $N_2O$ as Oxygen Precursor

Su Hongbo Dai Jiangnan Wang Li Pu Yong Fang Wenqing Jiang Fengyi

(Education Ministry Engineering Research Center for Luminescence Materials and Devices,  
Nanchang University, Nanchang 330047)

**Abstract:** High-quality ZnO films were grown on  $c-Al_2O_3$  substrate by atmospheric pressure-metal organic chemical vapor deposition technique, using a method of three-step growth. DEZn and  $H_2O$  were used as the Zn and O precursors in both the low and high temperature  $N_2$  buffers and  $N_2O$  was used as O precursor in the main ZnO layer. The full width at half maximum (FWHM) of the inclined symmetrical plane (10-12)  $\omega$ -scan of the ZnO film by double crystal X-ray diffraction method was  $350''$ , indicating the high crystal quality of the ZnO film. Compared with the 10 K low temperature photoluminescence spectra of the  $H_2O$ -grown ZnO sample, the two-electron satellite peak caused by the hydrogen related neutral donor trapping excitation disappeared in that of the  $N_2O$ -growth ZnO sample. It indicated that hydrogen was not easily introduced into the  $N_2O$ -growth ZnO film.

**Key words:** thin films optics; two-electron satellite; photoluminescence; atmospheric pressure-metal organic chemical vapor deposition; ZnO;  $N_2O$

## 1 引 言

ZnO 作为纤锌矿结构的直接带隙半导体,室温下带隙宽度为 3.37 eV,激子束缚能为 60 meV<sup>[1]</sup>,是继 III-V 族 GaN 之后制作短波长发光器件的优选材料,在彩色显示、激光印刷、高密度信息存储、海底通信等领域有着广泛的应用前景。目前已利用分子

束外延(MBE)<sup>[2]</sup>、金属有机化学气相沉积(MOCVD)<sup>[3]</sup>、直流磁控溅射<sup>[4]</sup>和脉冲激光沉积等技术在不同的衬底上沉积出较高质量的 ZnO 薄膜。金属有机化学气相沉积技术适于科研和生产,已被证明为最具有光电子材料生产潜力的系统<sup>[5]</sup>。但是用金属有机化学气相沉积技术生长 ZnO 膜仍处于

\* 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: 苏宏波(1978~),男,南昌大学硕士研究生,主要从事化合物半导体 ZnO 薄膜的研究。

E-mail: suhongbo2003@yeeh.net

\*\* 通信联系人。E-mail: jiangfy@ncu.edu.cn

收稿日期: 2005-10-26; 收到修改稿日期: 2005-12-22

研究初期,特别在源材料的选择上仍在探索之中。文献中有采用  $H_2O$ 、 $O_2$ 、 $CO_2$ 、 $NO_2$  和  $N_2O$  作氧源的报道。目前还没有定论究竟哪种含氧的源材料更适合作 ZnO 的生长氧源。A. Dadar 等<sup>[6]</sup>采用低压金属有机化学气相沉积法以  $N_2O$  为氧源在 GaN/ $Al_2O_3$  模板上生长了 ZnO 薄膜。本文采用常压金属有机化学气相沉积、分步以  $H_2O$  和  $N_2O$  为氧源、三步生长法在  $Al_2O_3$  (0001) 衬底上生长了 ZnO 薄膜,同时比较了与用  $H_2O$  为氧源生长 ZnO 薄膜的发光特性。

## 2 实 验

实验采用自行研制常压金属有机化学气相沉积系统生长 ZnO 薄膜。该系统配备了激光干涉仪,可对 ZnO 生长进行实时监测。以 50.8 cm 免清洗蓝宝石(0001)为衬底,DEZn 为 Zn 源, $H_2O$  和  $N_2O$  为氧源, $N_2$  为载气,高频加热。衬底在氢气氛下高温处理 1200 s,然后开始外延生长。图 1 为在线实时监测干涉曲线。第一步在 160 °C 下以 DEZn 和  $H_2O$  为源生长低温缓冲层(I),接着 800 °C 高温重结晶(II);第二步以 DEZn 和  $H_2O$  为源在 680 °C 下外延生长了约 0.8  $\mu m$  的 ZnO 薄膜(III),接着 850 °C 高温重结晶(IV);第三步以 DEZn 和  $N_2O$  为源在 900 °C 下生长厚度约 1.2  $\mu m$  ZnO 薄膜(V),其生长速率为 2.2  $\mu m/h$ ,N. Oleynika 等<sup>[7]</sup>用  $N_2O$  为氧源生长 ZnO 的生长速率为 0.8  $\mu m/h$ 。本研究组的 ZnO 膜生长速率是其 2 倍多。

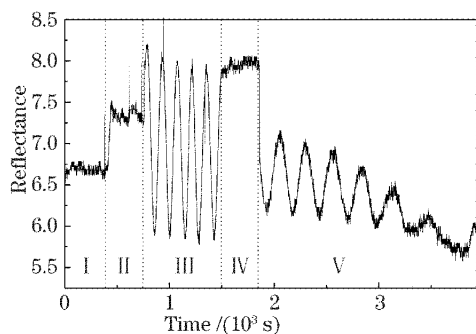


图 1 金属有机化学气相沉积生长 ZnO 薄膜的实时激光干涉曲线

Fig. 1 In-situ laser interference curve of the metal organic chemical vapor deposition growth of ZnO films

为了比较研究,选择了完全用  $H_2O$  为氧源进行生长 ZnO 薄膜,除生长时间不同之外,其他生长条件和图 1 中 I-III 一样,厚度约 2.0  $\mu m$ 。将以  $H_2O$  和  $N_2O$  为氧源生长的样品和完全用  $H_2O$  为氧源生

长的样品分别记为 A 和 B 样品。

采用英国 Bede 公司的 QC200 DCXRD(Cu 靶,  $K\alpha_1$  辐射线,  $\lambda=0.154056$  nm)分析这两种样品的结晶性能,用 He-Cd 激光器 325 nm 线(10 mW)为激发光源测试了两种样品的低温光致发光谱(PL),对比了两样品的发光性能。

## 3 结果与讨论

图 2(a)为 A 样品的对称面(0002)和倾斜对称面(10-12)双晶 X 射线衍射  $\omega$  扫描结果,其半峰全宽分别为 260''、350''。图 2(b)为 B 样品的对称面(0002)和倾斜对称面(10-12)双晶 X 射线衍射  $\omega$  扫描,其半峰全宽分别为 265''、828''。结果表明,用  $N_2O$  为氧源外延的 ZnO 薄膜晶体质量有了明显的改善。

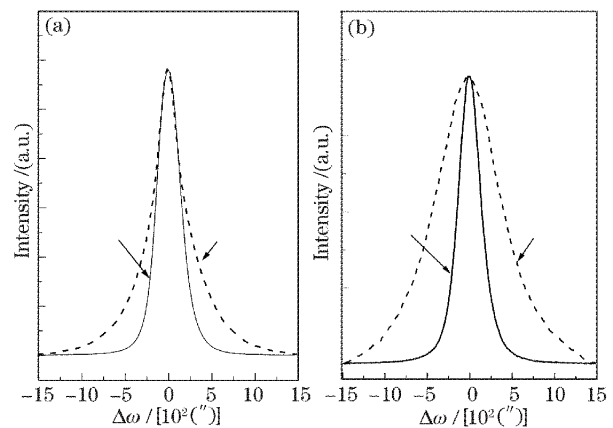


图 2 ZnO 薄膜的双晶 X 射线衍射摇摆曲线。

(a) 样品, (b) 样品

Fig. 2 Double crystal X-ray diffraction rocking curves of the ZnO films. (a) A sample, (b) B sample

图 3(a)为 A 样品变温光致发光谱。在 10 K 时,观察到的 3.372 eV 和 3.383 eV 峰分别为 A<sup>[8]</sup>和 B<sup>[9]</sup>自由激子(FX<sub>A</sub>, FX<sub>B</sub>), 3.309 eV、3.233 eV、3.162 eV 峰分别是 A 自由激子的三级声子伴线(LO)。Li Wang 等<sup>[10]</sup>用金属有机化学气相沉积法以  $H_2O$  为氧源制备的 ZnO 膜观察到了 A 自由激子的三级声子伴线,而本文报道了用  $N_2O$  生长的 ZnO 膜 A 激子的三级声子伴线。3.353 eV 峰位是有关中性施主束缚激子(D<sup>0</sup>X)<sup>[11]</sup>,除此之外,没有观察到其他的峰位。随着测试温度升高,各峰位能减小。由于光致发光只是测得薄膜表面很薄一层 ZnO 的发光特性,因此,得到的光谱只是第三步即用 DEZn 和  $N_2O$  为源生长的 ZnO 薄膜发光特性。图 3(b)为 B 样品的变温光致发光谱,与图 3(a)A 样品 10 K 时的光致发光谱相比多了 3.331 eV 峰位,而其他的峰

位都基本吻合。ZnO 薄膜的低温光致发光谱中 3.320~3.333 eV 范围内的峰为有关的双电子卫星 (TES) 峰<sup>[12]</sup>。H. Alves 等报道了 ZnO 薄膜在 1.5 K 时光致发光谱中 3.332 eV 峰为跟氢有关的中性施主束缚激子对应的双电子卫星峰<sup>[12]</sup>。本文观察到的 3.331 eV 峰与该文献报道的 3.332 eV 峰

较接近,所以有理由认为图 3(b)中 3.331 eV 峰是跟氢有关的中性施主束缚激子对应的双电子卫星峰。而图 3(a)中没有观察到此类的峰,可能是因为用 N<sub>2</sub>O 为氧源生长的 ZnO 薄膜中不易引进氢杂质。这更有利于将来的 p 型掺杂。

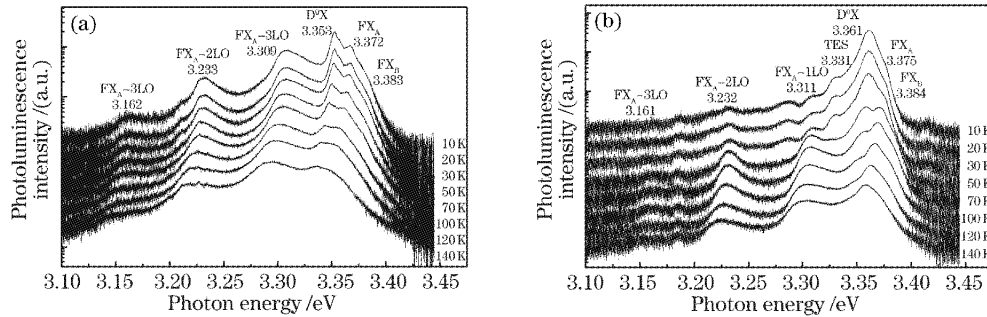


图 3 ZnO 薄膜的变温光致发光谱。(a) A 样品, (b) B 样品

Fig. 3 Temperature-dependent photoluminescence spectra of ZnO films. (a) A sample, (b) B sample

## 4 结 论

以 H<sub>2</sub>O 和 N<sub>2</sub>O 为氧源, DEZn 为 Zn 源, N<sub>2</sub> 为载气, 采用常压金属有机化学气相沉积在蓝宝石 (0001) 衬底上用三步生长法生长出了 ZnO 薄膜。双晶衍射结果显示, ZnO (10-12) 面的  $\omega$  扫描半峰全宽为 350'', 表明 ZnO 薄膜的结晶性能良好; 低温光致发光谱结果表明, N<sub>2</sub>O 为氧源生长的 ZnO 膜和用 H<sub>2</sub>O 为氧源生长的 ZnO 膜的发光性质明显不同, 没有观察到跟氢有关的中性施主束缚激子的双电子卫星峰。这一结果表明, 用 N<sub>2</sub>O 为氧源生长的 ZnO 薄膜中不易引进氢杂质, 这将有利于今后 ZnO 薄膜的 p 型掺杂。

## 参 考 文 献

- Zhang Yu, Wang Gang, Cui Yiping *et al.*. Electrochemical deposition and stimulated emission of zinc oxide thin films[J]. *Chin. J. Lasers*, 2004, **31**(1): 97~100 (in Chinese)  
张宇, 王刚, 崔一平等. 氧化锌薄膜的电化学沉积法制备及受激发射研究[J]. *中国激光*, 2004, **31**(1): 97~100
- Yefan Chen, Hang-Ju Ko, Soon-Ku Hong *et al.*. Morphology evolution of ZnO (000-1) surface plasma assisted molecular beam epitaxy[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**(8): 1358~1360
- Wang Jinzhong, Du Guotong, Wang Xinqiang *et al.*. Effects of annealing on the structure and photoluminescence of ZnO thin films[J]. *Acta Optica Sinica*, 2002, **22**(2): 178~180 (in Chinese)

王金忠, 杜国同, 王新强 等. 退火对 ZnO 薄膜结构及发光特性的影响[J]. *光学学报*, 2002, **22**(2): 178~180

- He Hongbo, Yi Kui, Fan Zhengxiu. Optical properties of ZnO thin films[J]. *Acta Optica Sinica*, 1998, **18**(6): 799~802 (in Chinese)
- 贺洪波, 易葵, 范正修. ZnO 薄膜的光学性质研究[J]. *光学学报*, 1998, **18**(6): 799~802
- B. P. Zhang, N. T. Binh, K. Wakatsuki *et al.*. Low-temperature growth of ZnO epitaxial films by metal organic chemical vapor deposition[J]. *Appl. Phys. A*, 2004, **78**(1): 25~28
- A. Dadgar, N. Oleynik, D. Forster *et al.*. A two-step metal organic vapor phase epitaxy growth method for high-quality ZnO on GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) [J]. *J. Crystal Growth*, 2004, **267**(1~2): 140~144
- N. Oleynik, M. Adam, A. Krtschil *et al.*. Metal organic chemical vapor phase deposition of ZnO with different O-precursors[J]. *J. Crystal Growth*, 2003, **248**: 14~19
- Th. Gruber, C. Kirchner, K. Thonki *et al.*. MOCVD growth of ZnO for optoelectronic applications[J]. *Phys. Solid Stat (A)*, 2002, **192**(1): 166~170
- D. G. Thomas. The exciton spectrum of zinc oxide[J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 1960, **15**(1~2): 86~96
- 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
- S. W. Jung, W. I. Park, H. D. Cheng *et al.*. Time-resolved and time-integrated photoluminescence in ZnO epilayers grown on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) by metalorganic vapor phase epitaxy[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**(11): 1924~1926
- H. Alves, D. Pfisterer, A. Zeuner *et al.*. Optical investigations on excitons bound to impurities and dislocations in ZnO[J]. *Opt. Mat.*, 2003, **23**(1~2): 33~37