

摘 要

ZnO 是一种具有纤锌矿晶体结构的直接宽带隙半导体材料。ZnO 薄膜室温光泵浦紫外激射的实现和自形成谐振腔的发现,使 ZnO 薄膜成为继 GaN 之后半导体光电领域的又一研究热点。与 GaN 相比, ZnO 薄膜具有生长温度低,激子复合能高 (ZnO:60meV, GaN:21~25meV),有可能实现室温下的紫外受激发射,有望制备出性能较好的紫外探测器,发光二极管和激光二极管等光电器件。获得高质量的 ZnO 薄膜材料是研究开发 ZnO 基器件的基本前提条件。另外, ZnO 薄膜 p 型掺杂的实现是 ZnO 基光电器件的关键技术,所以如何实现有效 p 型掺杂已经成为近来 ZnO 研究课题中的关键性问题。

本论文在系统总结了国内外 ZnO 基材料制备和器件工艺的研究历史、现状以及存在问题的基础上,利用自行设计并委托加工的 MOCVD 设备,对蓝宝石衬底上 ZnO 的外延生长以及玻璃衬底上的 p 型掺杂进行了研究。通过多种测试手段和理论分析,取得了一些阶段性成果:

1. 用本实验室自行设计的 MOCVD 设备,在(11 $\bar{2}$ 0)蓝宝石衬底上外延生长了 ZnO 薄膜,其摇摆曲线的半高宽仅为 0.15°,晶粒为明显的六角结构,并通过 XRD Φ 扫描图证明了 ZnO 薄膜和蓝宝石衬底的外延关系。

2. 生长了具有低温 ZnO 缓冲层的 ZnO 薄膜,摇摆曲线的半高宽为 0.15°,而同条件下无缓冲层的样品的半高宽为 0.4°;同时,具有低温 ZnO 缓冲层的薄膜晶粒明显增大,说明低温 ZnO 缓冲层的存在显著提高了 ZnO 外延薄膜的质量。

3. 以 N₂O 作为 N 源,采用射频源成功地实现了 ZnO p 型掺杂。生长的 ZnO 薄膜具有良好的 c 轴择优取向,在可见光范围内(380—760nm)透射率约为 95%。

4. 分析了 N₂O 作为 N 源时,衬底温度对 ZnO 薄膜电学性能和表面形貌的影响。生长时间为 30min,衬底温度为 550℃时,薄膜电阻率为 116 Ω cm,迁移率为 0.26 cm²/Vs,空穴浓度为 2.07 $\times 10^{17}$ cm⁻³。但 500℃时的薄膜晶粒较大。

5. 生长时间对掺氮 ZnO 导电性能造成了一定程度的影响,生长 60min 薄膜的电阻率比 30min 生长的薄膜低 1—2 个数量级。当生长时间为 60min,衬底温度为 450℃时,薄膜电阻率为 7.67 Ω cm,迁移率为 0.211cm²/Vs,空穴浓度为

$3.85 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 。

6. NO 作为 N 源，采用射频源成功地实现了 ZnO p 型掺杂。分析了 Zn 源、N 源流量对 ZnO 薄膜 p 型导电性能也有影响：Zn 源流量和 NO 流量分别 10sccm，6.5sccm 时，薄膜电阻率为 $203 \Omega \text{cm}$ ，迁移率为 $0.0191 \text{cm}^2/\text{Vs}$ ，空穴浓度为 $1.61 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ；增大 NO 流量至 8sccm，样品导电类型转变成了 n 型。

ABSTRACT

ZnO is a wide direct-gap semiconductor with a hexagonal crystal structure of wurtzite. With optically pumped ultraviolet (UV) emitting reported, ZnO attracts as much as GaN in the fields of optoelectronic research. Compared with GaN, ZnO with a much higher exciton binding energy can be synthesized at much lower temperature, which promises strong photoluminescence from bound emission at room temperature. ZnO has gained more and more attention in optoelectronic devices such as UV detector, LEDs and LDs. The fabrication of ZnO films with high quality is the basic subject in the research of ZnO-based devices. Furthermore, effective p-type doping is the key step to realize the application of ZnO-based optoelectronic devices, in which great researches are being made.

In this thesis, based on a comprehensive review of the research history and current status of ZnO material preparation and ZnO-based devices processing, we conducted a detailed study of ZnO epitaxy growth on sapphire substrates and p-type doping on glasses.

The main content of this thesis is listed as follows:

1. High crystalline quality hexagonal ZnO thin film was grown on sapphire ($11\bar{2}0$) substrate. The FWHM value of (002) peak by X-ray rocking curve was 0.15° . XRD Φ scanning pattern confirmed the as-grown ZnO film on sapphire ($11\bar{2}0$) substrate was epitaxial.
2. ZnO film with a low-temperature ZnO buffer layer was prepared with a FWHM value of (002) peak 0.15° . The FWHM value for the sample without any buffer layer was 0.4° . Furthermore, the average grain size of ZnO film with buffer layer was larger. ZnO film with a low-temperature ZnO buffer layer showed better qualities.
3. P-type doping in ZnO films was successfully realized by using N_2O as N source assisted by rf source. N-doped ZnO films was c-axis preferred oriented. The depth profile showed N has been doped into ZnO films with uniform distribution. The

transmittance in the visible region was about 95%.

4. The dependences of electrical properties and surface morphology on substrate temperatures were analyzed. When grown for 30 min, the best electrical property by Hall measurement appeared at 550°C with a resistivity of 116 Ω cm, a mobility 0.26 cm^2/Vs and a hole concentration of $2.07 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. However, the sample grown at 500°C had a better surface morphology with larger grain size.

5. The length of growth time also affected the property of ZnO films. The films grown for 60 min showed better electrical qualities than those grown for 30 min. When grown for 60 min, ZnO film at the temperature of 450°C presented the lowest resistivity of 7.67 Ω cm, a mobility of 0.211 cm^2/Vs and a hole concentration of $3.85 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

6. The effects of DEZn&NO flow rate on electrical properties were studied. When the flow rates of DEZn and NO were 10sccm and 6.5sccm respectively, ZnO film with a resistivity of 203 Ω cm, a mobility 0.0191 cm^2/Vs and a hole concentration of $1.68 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ were obtained. The conduction type of the films changed from p type to n type when the NO flow rate increased to 8sccm.

第一章 前言

材料、能源、信息是 21 世纪的三大支柱产业，其中半导体材料对现代科技革命的贡献尤为突出。以 Si 为代表的第一代半导体材料，是当今蓬勃发展 IT 行业的一块重要基石，为人类的生活带来革命性的影响。以 GaAs 为代表的第二代半导体材料，开启了半导体光电器件的市场。GaN 具有更宽的带隙宽度，可以发射波长更短的蓝光，使得它成为第三代半导体材料。

在 GaN 基短波电子器件产业化的同时，ZnO 作为一种新型的直接宽带隙（WBS）多功能半导体材料越来越受到人们的重视，ZnO 和 GaN 具有相近的晶格特性和光电性能，与 GaN 相比较，ZnO 具有更高的熔点和激子束缚能，并且具有更好的低温成膜特性。优质的 ZnO 薄膜半导体材料具有禁带宽度大、透光率高、低介电常数、高机电耦合系数、温度稳定性好以及其他优异的光电、压电特性等优点，再加上原料丰富易得、价格低廉，多年以来在透明电极、太阳能电池、发光器件、紫外光探测器、压电转换、非线性光学器件、声表面波（SAW）器件以及集成光学等诸多领域倍受青睐，被誉为发展前景十分广阔的第三代半导体材料^[1]，已成为电子材料与器件研究领域的热点。因此，ZnO 薄膜成为目前最具开发潜力的薄膜材料之一。

1996 年，第一篇关于 ZnO 薄膜的光泵浦紫外发光的报道终于在新加坡的第 23 届半导体物理国际会议上公布于世^[2]。随后在美国 Material Research Society 学术会议上，日本和香港的一个合作小组也宣布了生长的 ZnO 薄膜在高密度三倍频 YAG 激光器的激发下产生紫外激射的结果^[3]。同年 5 月，“Science”第 276 卷以“Will UV Lasers Beat the Blues”为题对此作了专门报道^[4]，称之为“great work”。这使人们看到了 ZnO 基短波长光学器件的前景和研究动力，从而掀起了 ZnO 材料研究的热潮，使 ZnO 成为人们关注的焦点。

ZnO 实现其光电应用的根本点是获得高质量的 ZnO 单晶薄膜并实现有效的 p 型掺杂。过去由于材料制备技术落后，很难获得低缺陷密度的高质量 ZnO 单晶薄膜，而 ZnO 中激子的存在在很大程度上依赖与晶体的良好结晶性。另外，通常生长的 ZnO 薄膜偏离化学计量比而存在氧空位和锌填隙等点缺陷，使本征 ZnO 材料呈 n 型，再加上在宽带隙半导体材料中存在的自补偿效应，造成 p 型 ZnO

的制备成为难点。因此长期以来,科研人员面临的最大挑战就是如何降低缺陷密度,抑制氧空位和锌填隙原子及氢原子缺陷态从而获得高质量 ZnO 薄膜,并实现有效的 p 型掺杂。

本实验室多年来一直致力于有关 ZnO 的研究,在 ZnO p 型掺杂和同质 p-n 结的研究中取得了创新成果,已经在国际上形成了以 N 作为掺杂剂的主流技术。2002 年,实验室采用直流反应磁控溅射法,以 NH_3 为 N 源进行掺杂,成功的获得了 p 型 ZnO 并制备出简单的 p-n 结^[5]。2003 年,实验室针对 N 在 ZnO 中固溶度低这个问题,首次提出并实施 Al/N 共掺技术,生长出性能优良的 p 型 ZnO 薄膜^[6]。2004 年,本实验室自行设计并委托加工了高真空双束流 MOCVD 设备,对 ZnO 进行进一步研究。本论文的研究工作即围绕此课题展开,对 ZnO 的研究重点分为两大部分:一是采用 MOCVD 法生长高质量的 ZnO 外延薄膜并对其进行性能表征,二是对 ZnO 薄膜进行掺 N,研究了其中一些影响因素。

在本论文的行文安排上,第一章为前言,简要概述了本课题的研究意义;第二章综述了 ZnO 材料的基本性质、生长技术、掺杂以及器件制造,并提出了本文的主要研究内容;第三章介绍了本实验室的 MOCVD 系统,实验前的准备工作及测试手段;第四章对本系统外延生长出的 ZnO 薄膜进行研究,分析了衬底与薄膜的外延关系以及缓冲层的作用等;第五章研究了以 N 作为掺杂源对 ZnO 进行 p 型掺杂,内容涉及薄膜的结构特性和组分分布,衬底温度和生长时间对材料电学性能的影响以及 Zn 源和 N 源流量对电学性能的影响等;第六章为全文的结论部分。

第二章 ZnO 薄膜的性质与研究进展

2.1 ZnO 的基本性质

ZnO 是一种直接宽禁带半导体材料, 室温禁带宽度为 3.37 eV。它的热稳定性很好, 熔点较高, 为 1975℃。在电场和热应力下具有较强的抗缺陷增殖能力, 这使得 ZnO 基器件具有足够的寿命。然而, ZnO 的化学稳定性较差, 在强酸和强碱环境中都易被腐蚀, 但是在空气中, ZnO 还是具有很好的稳定性。有关 ZnO 的一些基本物理性质^[7], 在表 2.1 中给出。

表 2.1 ZnO 的基本物理性质

Property	Value
Lattice parameters at 300 K	
a_0	0.324 95 nm
c_0	0.520 69 nm
a_0/c_0	1.602 (ideal hexagonal structure shows 1.633)
μ	0.345
Density	5.606 g cm ⁻³
Stable phase at 300 K	Wurtzite
Melting point	1975 °C
Thermal conductivity	0.6, 1–1.2
Linear expansion coefficient (/°C)	a_0 : 6.5×10^{-6}
	c_0 : 3.0×10^{-6}
Static dielectric constant	8.656
Refractive index	2.008, 2.029
Energy gap	3.4 eV, direct
Intrinsic carrier concentration	$<10^6$ cm ⁻³
Exciton binding energy	60 meV
Electron effective mass	0.24
Electron Hall mobility at 300 K for low n-type conductivity	200 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹
Hole effective mass	0.59
Hole Hall mobility at 300 K for low p-type conductivity	5–50 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹

2.1.1 ZnO 的晶体结构

ZnO 的稳定结构是六角对称的纤锌矿结构^[8], 属于 $P6_3mc$ 空间群。其晶体结构如图 2.1。ZnO 的晶格常数分别为 $a=3.2495\text{\AA}$, $c=5.2069\text{\AA}$, $c/a=1.602$, 比理想的六方柱紧密堆积结构的 1.633 稍小, 在 c 轴方向上, Zn 原子与 O 原子的间距为 0.196nm , 在其他三个方向上为 0.198nm 。在 ZnO 晶胞中, 每个 Zn 原子和四个 O 原子按四面体排列, 从 (0001) 方向看, ZnO 是由 Zn 面和 O 面紧密堆积而成, 为 ABABABAB... 排列。这种排列方式导致 ZnO 具有一个 Zn 极化面和一个 O 极化面, 分别用 (0001) , $(000\bar{1})$ 表示。由于 c 面常常是生长面, 所以生长的薄膜可以具有不同的极性, 也可能具有混合极性。研究表明这两种极化面具有不同的性质, Zn 面比 O 面更为平整^[9], 这与 GaN 具有显著差异, GaN 通常是 Ga 面比 N 面光滑且具有更好的稳定性。

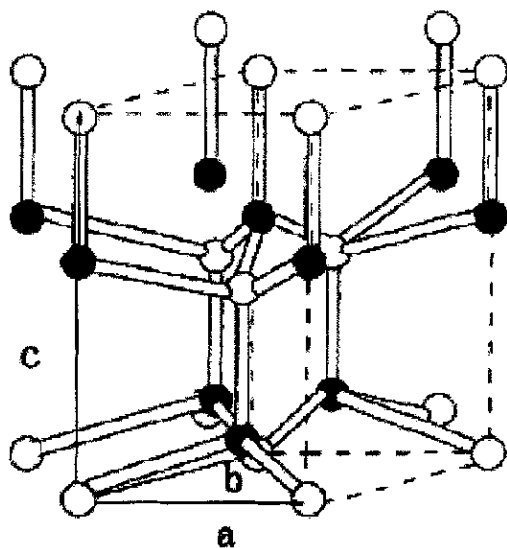


图 2.1 纤锌矿 ZnO 的晶体结构

室温下 ZnO 在布里渊区 Γ 点的直接禁带宽度为 3.37eV , 激子束缚能高达 60meV , 且与闪锌矿结构的半导体能带结构相似, 其导带为 s 自旋, 价带为 p 自旋。图 2.2 给出了 ZnO 和其他半导体材料的晶格常数和禁带宽度, 可以看出 ZnO 的晶格常数和禁带宽度与 GaN 非常相似, 所以 ZnO 和 GaN 可以互为缓冲层而生长出高质量的 GaN 或 ZnO 薄膜。

生长出高质量的 GaN 或 ZnO 薄膜。

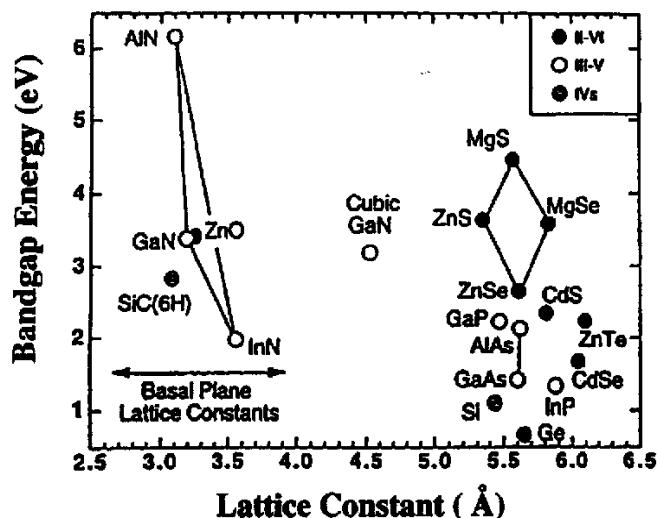


图 2.2 ZnO 及其他半导体材料的晶格常数和禁带宽度

2.1.2 ZnO 的电学性质

材料的电学性能主要由电阻率、载流子浓度、迁移率等几个参数进行表征。ZnO 在室温下是一种宽禁带材料，因此纯的 ZnO 几乎是绝缘的，电阻率非常高。要获得导电性好的 ZnO 薄膜，唯一的方法是通过掺杂或者形成非化学计量比来实现。一般掺杂 In, Al, Ga 等高价离子可以降低其电阻率。一般文献报道的迁移率都在 $100\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{S}$ 范围内，而载流子浓度高于 10^{17}cm^{-3} 。2003 年，E.M.Kaidashev 等人^[10]采用 PLD 法在蓝宝石衬底上多步法生长出 ZnO 外延薄膜。测得样品的电子迁移率达到 $155\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{S}$ ，载流子浓度为 $2.5 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 。

退火处理对 ZnO 薄膜的电学性能有很大的影响。2003 年，Jin-Hong Lee 等人^[11]采用超声波喷雾热分解法在玻璃衬底上制备了 ZnO 薄膜，并研究了退火过程对薄膜性质的影响。实验发现未经退火薄膜的电阻率和禁带宽度随着沉积温度的升高而降低。经过退火后，薄膜的电导率得到了提高，其电阻率与未经退火的样品相比降低了约两个数量级。在 500°C N_2 和 $5\%\text{H}_2$ 环境下退火的样品，电阻率低至 $1.62 \times 10^{-1}\Omega\text{cm}$ ，禁带宽度约为 3.27eV 。

2.1.3 ZnO 的光学性质

ZnO 属于直接带隙半导体材料, 当用能量大于其光学带隙 E_g 的光子照射 ZnO 薄膜材料时, 薄膜中的电子将吸收光子从价带迁到导带, 产生强烈的光吸收; 而能量小于带隙的光子大部分能透过薄膜, 产生明显的吸收边。由于 ZnO 的禁带宽度大于可见光的光子能量 (3.1eV), 可见光的照射不能引起本征激发, 所以它对可见光是透明的, 可广泛的用作透明导电材料^[12-13]。

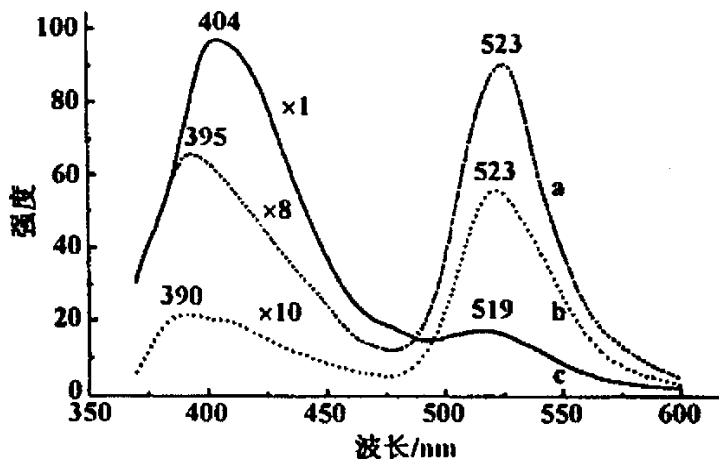


图 2.3 不同电流密度下的 CL 谱

ZnO 在紫外波段存在着受激发射是其显著优点。1997 年, D.M.Bagnall^[14]和 Z.K.Tang,^[15]等人分别用分子束外延法, 得到具有自形成谐振腔结构的 ZnO 薄膜, 并首次观察到了室温下 400nm 附近的光泵浦紫外发射。图 2.3 是典型的 ZnO 薄膜室温 CL 谱。除了 400nm 附近的本征紫外峰外, 还出现了 520nm 附近的黄绿光波段的展宽峰, 这主要是由薄膜中的氧缺陷引起的^[16], 随着激发电流密度增加, 黄绿光相对下降, 紫外光相对增强, 谱峰变窄, 发生红移。退火后, 黄绿光辐射峰降低, 而紫外辐射增强^[17]。

2.2 ZnO 薄膜的应用

2.2.1 声表面波器件

ZnO 薄膜具有优良的压电性能, 且具有良好的高频特性, 是一种用于声表

面波 (SAW) 的理想材料, 而且随着数字传输和移动通信信息传输量的增大, 要求 SAW 超过 1GHz 的高频, 因此, ZnO 压电薄膜在高频滤波器、谐振器、光波导等领域有着广阔的发展前景^[18]。日本松田公司在蓝宝石上外延 ZnO 薄膜作出了低损耗的 1.5GHz 的高频 SAW 滤波器, 目前正在研发 2GHz 的产品。ZnO 薄膜制作的光波导器件, 其性能 (如光损耗) 取决于沉积参数, 适当调节可抵达 0.01dB/cm。E.Bonnotte 等人^[19]讨论了 Mach-Zehnder 干涉仪光波导与相位调制关系, 干涉仪有参考和测量两个支路, ZnO 薄膜换能器集成在 Si 衬底上由叉指电极驱动, 产生 SAW, 使参考光束发生偏转, 实现相位调制。为避免对测量的影响, 在参考支路一侧有隔离槽, 填以声波吸收介质。

2.2.2 太阳能电池^[20]

太阳能电池也是 ZnO 的一个重要应用领域, 主要用作透明电极和窗口材料。而且 ZnO 受高能粒子辐射损伤较小, 特别适用于在太空中使用。Sang 等人^[21]在 ZnO 薄膜中掺入 B 来增加电学性能的稳定性。用氢等离子处理的 ZnO: Ga^[22]薄膜也可作为太阳能电池的窗口材料, $\eta=13\%$ 。E.B.Yousfi 等人^[23]还利用 ZnO 作透明传导膜, In₂S₃ 为缓冲层, 制备了 Cu(InGa)Se₂/In₂S₃ (ALE)/ ZnO (ALE) 太阳能电池, 转化效率可达到 13.5%, 大大提高了器件的性能。

2.2.3 气敏元件

ZnO 薄膜光电导随表面吸附的气体种类和浓度不同会发生很大的变化, 利用这个特点, ZnO 可以用来制作表面型气敏器件, 通过掺入不同元素, 可检测不同的气体, 其敏感度用该气氛下电导 G 和空气中电导 G_0 的比值来表示。G.L.Tan 等人^[24]。用溶胶凝胶法分别合成了 ZnO 薄膜气敏元件, 该元件对 CO, H₂ 和 CH₄ 等均有较高的敏感度, 实验表明, 配置的前驱体溶液 PH 值越小, 薄膜对 CH₄ 的敏感度越高。而掺 Sn、Al 形成的 ZnO: Sn, ZnO: Al 薄膜可检测乙醇蒸汽^[25]。

2.2.4 与 GaN 互作缓冲层

GaN 是一种宽禁带半导体材料, 在光电子器件及高温、高功率器件中有着

广泛的应用前景。近年来,世界各国都展开了 GaN 及相关的 III-V 族材料的研究。在这些材料的生长中,一个关键的问题就是缓冲层的生长,这个缓冲层可以为 GaN 外延生长提供一个平整的成核表面,但是由于晶格失配,要生长高质量的 GaN 材料及其合金(如 InGaN, AlGaIn)还是有相当大的难度。目前,一般用蓝宝石作为衬底,但生长出的 GaN 的缺陷密度还是太高。研究表明,商用的 GaN 发光管位错密度竟高达 $10^{10}/\text{cm}^2$ 。而用 ZnO 基本上不会出现上述问题, ZnO 和 GaN 的晶格失配度为 1.7%,利用 ZnO 作衬底或者缓冲层生长的 GaN 外延层中, X 射线双晶衍射显示失配度比在 SiC 或蓝宝石衬底所生长的外延层小的多。这种失配度用极化反射法甚至无法测出。另外, ZnO 的电导率较大,因此利用 ZnO 作为 GaN 的衬底比其他材料好的多。同样,我们也可以用 GaN 作 ZnO 的缓冲层和衬底。

2.2.5 光电器件

ZnO 是一种理想的短波长发光器件材料,通过与 CdO、MgO 组成化合物合金能够得到可调的带隙(2.8-4.2eV),覆盖了从红光到紫光的光谱范围,有望开发出紫外、绿光、蓝光等多种发光器件。尤其是 p-ZnO 的制得,为 ZnO 在紫外探测器、LED、LD 等领域的应用开辟了道路。2002 年, L.Ying 等人^[26]利用 MOCVD 技术生长的 ZnO 薄膜制作出上升时间和下降时间分别为 1 μs 和 1.5 μs 的 MSM 紫外探测器,具有优异的性能。而 2000 年 H.Kim 等人^[27]利用 PLD 制得 ZnO: Al 薄膜,用于有机发光二极管(OLED),在 100A/m² 的电流强度下外量子效率为 0.3%。且 ZnO 薄膜光泵浦发射阈值可降至 240kW/cm², 3 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 下的激子增益为 300cm⁻¹, 高于同条件下 GaN 的激子增益^[28-29], 在 LD 等领域也显示出巨大的开发应用潜力。

2.3 ZnO 薄膜的制备方法

目前,几乎所有的制膜技术都可以用来生长 ZnO 薄膜,而且外延温度一般都较低,这有利于抑制固相外扩散,提高薄膜质量,也容易实现掺杂,同时降低设备成本,减少能耗。本节介绍了 ZnO 薄膜的主要生长技术以及部分技术的最新研究进展。

2.3.1 磁控溅射技术^[30-31]

磁控溅射 (Magnetron Sputtering) 是应用最广泛且成熟的一种 ZnO 薄膜生长技术, 有直流和射频反应两种, 可获得表面平整度好、透明度高且 c 轴取向的致密的 ZnO 薄膜, 这种方法也适用于大面积薄膜的制备。图 2.4 为简单的溅射装置示意图。

我们实验室于 1996 年^[32]利用直流磁控溅射在国内首次制备出 c 轴取向的 ZnO 单晶薄膜。实验以 Zn 为靶材, 衬底温度为 200~500℃, 氧分压 1~3Pa。实验还表明, 磁控溅射生长的 ZnO 薄膜, 通过改进生长工艺参数、退火或掺杂, 电阻率可以在 $10^{-4} \sim 10^{12} \Omega\text{cm}$ 之间变化 17 个数量级, 透射率高达 90%^[33-34]。磁控溅射还可以通入不同的生长气氛, 从而改善薄膜性能。利用不同的靶材或增加一个靶材进行双靶共溅射, 还可以较为有效的实施掺杂。

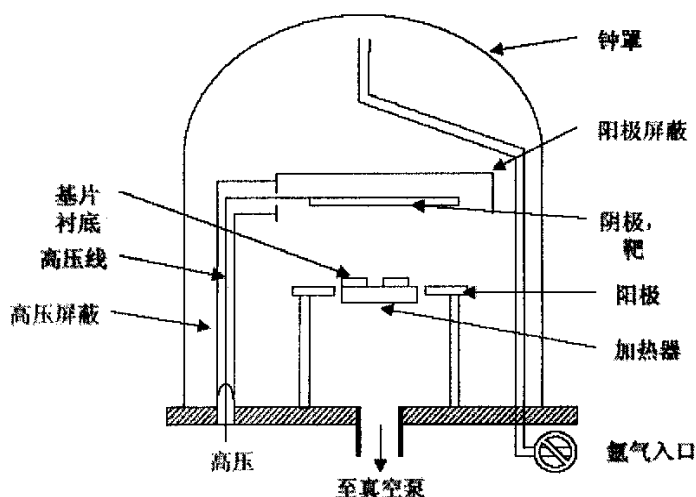


图 2.4 简单的溅射装置示意图

2.3.2 喷雾热分解

喷雾热分解 (Spray Pyrolysis) 是由制备透明电极而发展起来的一种方法, 在 ZnO 薄膜的制备中也得到了广泛应用。此法一般以溶解在醇类或蒸馏水中的醋酸锌为前驱体, 以氯盐为掺杂剂, 生长温度为 300~500℃。如 P.Nunes 等^[35]将醋酸锌溶解在甲醇中制得 0.1M 的溶液, 以 AlCl_3 、 InCl_3 作为掺杂剂, 在

673K 下得到 ZnO:M (M=Al, In) 薄膜, 掺杂浓度为 1at%, 电阻率为 $5.8 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$, 透射率为 86%。

图 2.5 为喷雾热分解系统示意图, 该工艺无需高真空, 工艺简单经济。它还有一个很大的优点, 即特别易于实施掺杂, 可获得电学性能极好的薄膜, 也可得到具有某些特定性能的 ZnO 薄膜。

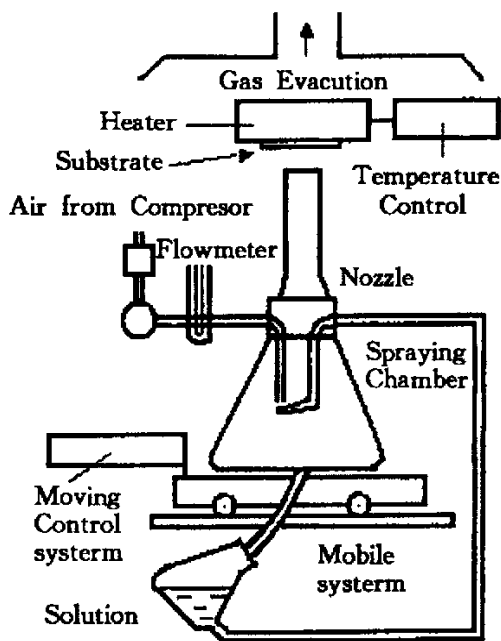


图 2.5 喷雾热分解示意图

2.3.3 分子束外延^[36-39]

分子束外延 (Molecular Beam Epitaxy) 是一种有效的 ZnO 薄膜生长技术, 主要由等离子增强 MBE (P-MBE) 和激光增强 MBE (L-MBE) 两种。P-MBE 的显著优点是氧分子在与 Zn 反应前就离化成等离子体, 可以得到优质的 ZnO 薄膜。MBE 易于控制组分和高浓度掺杂, 可进行原子层生长, 而且衬底温度低, 能够有效抑制固相外扩散和自掺杂, 得到的 ZnO 薄膜具有很高的纯度, 结晶性能也很好, 而且氧缺陷密度低, 具有很好的紫外辐射特性。D.M.Bagnall、Z.K.Tang 等^[40]首先观察到的 ZnO 薄膜自形成谐振腔结构就是利用 L-MBE 生长的, 在 400nm 附近有很强的光泵浦紫外受激辐射。B.M.Bagnall^[41]利用 P-MBE 也得到了 ZnO 薄膜, 并进一步研究了紫外辐射随激发强度和激发温度的变化规律。

MBE 可用于 ZnO 薄膜精细结构及特性的研究,但也有一些不足,主要是需要超高真空,费用高,而且生长速率也较慢,难以进行批量生产,在此方面的改进也是 MBE 研究的一个重要方向。

2.3.4 脉冲激光沉积^[42-43]

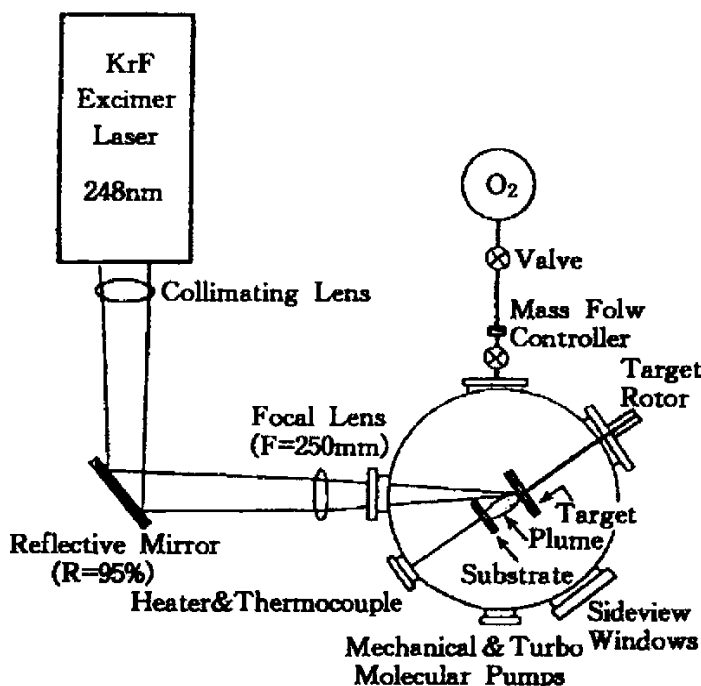


图 2.6 脉冲激光沉积结构示意图

脉冲激光沉积 (Pulsed Laser Deposition) 是近年来发展起来的一种真空物理沉积工艺,衬底温度较低,而且采用光学系统,非接触加热,避免了不必要的玷污,其结构如图 2.6 所示。与其他工艺相比,PLD 生长参数独立可调,可精确控制化学计量,易于实现超薄薄膜的制备和多层膜结构的生长,而且生成的 ZnO 薄膜结晶性能很好。PLD 是一种先进的成膜技术,生长效率较高,能够进行批量生产,这是其很大的优势,可望在高质量 ZnO 薄膜的研究和生产领域得到广泛应用。

PLD 还有一个很大的优点,即能够通入较高的氧分压 ($1\sim 50\text{mtorr}$),特别适于 p-ZnO 的生长和 p-n 结的制作。M.joseph 等利用 PLD 技术, 400°C 进行 Ga、N 共掺,制得了 p 型 ZnO,室温下电阻率为 $0.5\Omega\text{cm}$,载流子浓度 $5\times 10^{19}\text{cm}^{-3}$,

并制作出 ZnO 同质 p-n 结^[44]。

2.3.5 金属有机物化学气相沉积^[45-48]

金属有机物化学气相沉积 (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition) 是 Manasevit 于 1968 年提出来, 是一种用于制备化合物半导体薄层晶体的方法, 它是采用 II、III 族元素的金属有机化合物和 V、VI 族元素的氢化物等作为晶体生长的源物质, 生长 II、III 族, V、VI 族化合物半导体以及它们的多组元固溶体的薄层单晶。其设备示意图如图 2.7 所示。

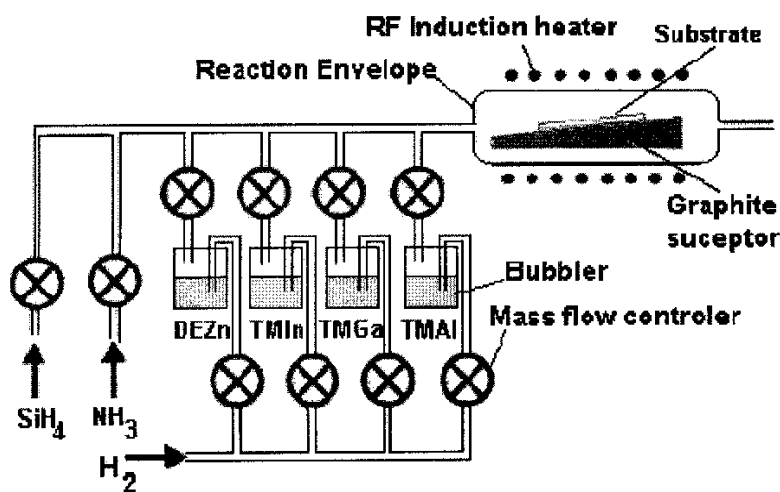


图 2.7 MOCVD 生长系统示意图

MOCVD 是制得 ZnO 薄膜特别是 ZnO 单晶薄膜的一种有效方法, 实验一般以二乙基锌 (DEZn) 和 O_2 或 H_2O 作为反应气, 而且可利用不同的掺杂气体, 易于实施多种掺杂。MOCVD 主要有常压 (AP)、低压 (LP) 和光增强三种类型。常压 MOCVD 是最为常用的一种气相外延技术, 真空度要求低, 生产效率高, 完全可以实现工业化生产。如 J.H.Hu 等^[49]利用该技术, 以 DEZn 、乙醇为反应气, 三乙基铝 TEA 作为掺杂气体, 生长出优质的 AZO 薄膜, 电阻率 ($3\sim 8$) $\times 10^{-4} \Omega\text{cm}$, 可见光区域透射率 85%, 且红外折射率也高达 90%。

利用低压 MOCVD 也可以在较低温度下 (如 $250\sim 350^\circ\text{C}$) 得到 c 轴择优取向的 ZnO 薄膜^[50], 低压下薄膜均匀性较好, 但沉积速率低, 电阻率升高, 最低也仅为 $0.33 \Omega\text{cm}$ 。增强型 MOCVD 应用较多的是光增强 MOCVD, 用激光或非

相干光直接加热气体,利用气体分子对特定波长光的强烈吸收作用提供反应动力,可以降低沉积温度,有效抑制固相外扩散。如 Yoshida^[51]利用激光增强 MOCVD,实现了在 100℃ 的沉积温度下生长 ZnO 薄膜,透射率高达 90%。

2.3.6 溶胶凝胶技术

溶胶凝胶法(Sol-Gel)是一种高效的边缘制膜技术,一般以醋酸锌为原料,在较低的温度下(低于 300℃),使锌的化合物经液相沉积出来,直接制成涂层,并退火得到多晶结构。涂胶一般在提拉设备或匀胶上进行。每涂完一层后,即置于 200-450℃ 下预烧,并反复多次,直至达所需厚度。最后在 500-800℃ 下进行退火处理,即得 ZnO 薄膜。预烧后的干膜液可以用激光辐照,以获得更好的性能。T.Nagase 等^[52]发现 ZnO 薄膜的定向生长率与激光的能量强度有关。激光能量密度低时,ZnO 薄膜产生的氧空位比常规热处理更高,使电阻率显著降低。另外,高能量密度激光处理的 ZnO 薄膜的能带结构,表现出间接禁带的特性,可能主要由氧空穴的大量存在所引起。

Sol-Gel 成膜均匀性好,对衬底附着力强,易于掺杂,可精确控制掺杂浓度,而且无需真空设备,成本低,适于批量生产。但 Sol Gel 也有一些不足,生长的 ZnO 薄膜结晶质量不太好,而且更为重要的是,该技术不能与 IC 平面工艺相容,这也制约了 Sol Gel 的发展。

2.4 ZnO 薄膜的掺杂

ZnO 逐渐成为短波长发射器和探测器这个初生领域中的有力竞争者。它被认为是制造紫外发光二极管(LEDs)和激光器的理想材料。然而要实现这种材料的潜在应用非常难:这是因为 LEDs 同时需要 n 型和 p 型两种导电类型的材料,而制备出导电率高,重复性好的 p-ZnO 非常困难。国内外很多研究小组针对这一问题展开研究,并有一些已取得初步进展。有关这方面的理论研究也很多,有一些对几种施主杂质和本征缺陷的电活性进行计算。在 1997 年有了第一例关于 p 型 ZnO 的报道,获得空穴浓度和载流子迁移率分别为 $1.5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$, $12 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 。所有的 V 族元素,如 N, P, As 都能成功的实现 p 型 ZnO。令人感到惊讶的是, P 和 As 的离子半径比 O 大的多,在理论上只能形成深受主能级,而事实上 P 掺

杂制备出目前电阻率最低的 p 型 ZnO, 约为 $0.6\Omega\cdot\text{cm}^{[53]}$ 。

2.4.1 n 型掺杂

未故意掺杂的 ZnO 薄膜都是 n 型导电的, 现在大家对载流子的来源还不是很确定, 其中最普遍的看法认为电子来自于氧空位、锌间隙以及氢原子^[54]。

虽然本征 ZnO 呈 n 型导电, 但若要想获得足够高的载流子浓度, 还需要对其进行掺杂。人们已经对 ZnO 的 n 型掺杂已经做过了大量的研究。在这些研究中, 最普遍的掺杂方法是掺入 III 族元素, 其中 In、Al、Ga 最为常见。掺一定量 Al 元素的 ZnO 薄膜为低阻高透明薄膜, 现在已经成功用于制备 AZO 薄膜的技术有很多, 包括化学气相沉积、磁控溅射、激光脉冲沉积, 喷雾分解法等等。A.Suzuki 等人^[55]用 PLD 法沉积的 AZO 薄膜电阻率为 $5.6\times 10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$, 透光率达到 90%。另外, M.L.Addonizio^[56]研究发现 H 对于 AZO 薄膜中 Al 的掺入有很大的影响, 在适量 H 的作用下 Al 的掺入效率会得到明显提高, 从而提高薄膜的电导率。

根据 Van.De.Walle 的理论计算^[57], H 在 ZnO 中是一个浅施主。因此掺入 H 也是提高 ZnO 载流子浓度和电导率的一个方法。K.Ip 等人^[58]用 H 等离子体辐照和退火研究了 H 在 ZnO 体单晶中的掺入和扩散, 发现 H 很容易渗入 ZnO 中, 并有很大的迁移速度。在 500℃ 以上退火能把 ZnO 中的 H 完全赶出。S.Y.Myong 等^[59]用 MOCVD 研究发现 H 的存在确实对 ZnO 的 n 型导电有重要的作用, 而且 H 的掺入还会影响薄膜的表面形貌。但是 2003 年, Michihiro Sano 等人研究了 H 对 ZnO 薄膜的生长与特性的影响时发现: H 的存在使得薄膜的表面形貌从微小的半球晶粒 (10nm) 变成较大的六角岛状 (100nm), 电子浓度由 $2.26\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 变为 $1.80\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$, 迁移率 $44\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 到 $110\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 。300℃ H_2 辐射条件下生长的 ZnO 薄膜与 600℃ 没有 H_2 辐射的 ZnO 薄膜的晶体质量差不多。SIMS 和霍尔效应测试结果还表明大多数渗入 ZnO 薄膜中的 H 都没有成为浅施主。

2.4.2 p 型掺杂

p 型掺杂的实现是制备结型发光器件的关键问题, 也是 ZnO 研究面临的最大问题。虽然已经有了很多关于 ZnO p 型掺杂和 p-n 结的报道, 但是总的来说, 效果不理想, 离实际应用还差很多。

1. I 族元素掺杂

Li, Na, K 取代 ZnO 中 Zn 的晶格位置, 形成的受主能级分别为 0.09, 0.17, 0.32eV^[60]。这些能级与 N_O, P_O, As_O 都要低, 但是由于施主态间隙 Li 原子的形成, 掺杂 Li 往往会生成半绝缘的 ZnO。从能量的角度上看, Li_{Zn} 受主中心的形成降低了费米能级 E_F , 这越来越有利于形成施主态间隙。最终, 费米能级 E_F 位于受主能级和施主能级之间, 如禁带中心位置。Na 掺杂也存在这样的机制; 对于 K 掺杂, 很可能是 O 空位施主态导致不能实现 p 型 ZnO。

2. 掺 N 实现 p 型

对于 II—VI 族化合物半导体材料, 实现 p 型掺杂的理想元素是 N 元素, 如 N 掺杂 ZnSe 薄膜是很好的 p 型半导体。但对于 ZnO 薄膜, 却没有得到预期的结果。Y.Sato、M.Futsuhara 等人^[61-62]分别于 1996 和 1998 年在 N₂/Ar (N₂ 含量 0—75%) 和 O₂/N₂ (N₂ 含量 0—100%) 气氛中制备出 ZnO 薄膜, 但均未实现 p 型转变, 这主要是由于 N 在 ZnO 中的固溶度很低, 而且单纯在 N₂ 气氛中也并不能实施活性 N 的掺杂, 而 N 只有活化后才能作为有效受主。科研人员经过大量研究, 找到了几种较为有效的掺杂方法。

I. 利用 H 的钝化作用增加 N 掺杂浓度

1993 年, A. Karnata 研究^[63]表明, 利用 NH₃ 作为 N 源进行掺杂, N 和 H 会以 1:1 结合成牢固的 N—H 键进入 ZnO 中, 以受主形式存在, 增加了 N 的掺杂浓度。H 可以取代 Zn, 或出现于与 N 相连的间隙位置, 或成为 Zn 与 N 的桥键 Zn—H—N。1997 年, K. Minegishi^[64]等人利用 CVD 技术掺 N 得到 p-ZnO 薄膜, 实验中, Zn 要有富余, 这样可以为 N 提供一个合适的掺杂环境, 进一步增加 N 的掺杂浓度。但遗憾的是, 利用该方法, p 型掺杂的实现与否对温度很敏感, 只有在适当的温度下, 既保证 N—H 键在掺杂前不会断裂, 又能使 N 有足够的能量活化, N 才能作为有效受主存在, 因而实验重复性较差, 性能也不够理想, 实验表明, 载流子浓度很低($1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$), 而电阻率高达 100Ωcm, 难以满足器件应用的要求, 但这却是人们首次初步实现 ZnO 的 p 型掺杂, 具有较大意义。

2002 年, 本实验室^[65]利用直流反应磁控溅射技术以 NH₃ 为 N 源, 在中等温度(500℃)下, 在蓝宝石、玻璃、硅衬底上均成功地实现 ZnO 薄膜的 p 型电导。所得 p 型 ZnO 薄膜具有高度的 c 轴取向, 结晶性能良好; 可见光区域的透射率接

近 90%；其最佳电学性能：受主浓度 $N=7.3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ，电阻率为 $31 \Omega \text{cm}$ ，Hall 迁移率 $\mu=1.3 \text{cm}^2/\text{V.s}$ 。2003 年，我们还运用固体源 CVD 方法以醋酸锌和醋酸铵为原料，在 500°C 的蓝宝石(0001)衬底上沉积出 c 轴取向平行与衬底的 p 型 ZnO 薄膜， $N=3.7 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ， $\rho=31 \Omega \text{cm}$ ， $\mu=1.3 \text{cm}^2/\text{V.s}$ 。

II. 活性 N 原子注入

2001 年，X.L.Guo 利用 PLD 技术， N_2O 作为 N 源，以 5mL/min 的流速通过电子回旋共振(ECR)源(功率为 $30\text{-}300 \text{W}$)， N_2O 等离子压 $P_r=0.01\text{-}1.00 \text{Pa}$ ，衬底温度 $T=380\text{-}450^\circ\text{C}$ ，掺入 N 得到了 p-ZnO 薄膜^[66-67]。

N_2O 是一种制备 p-ZnO 的理想氧化性气氛 (氧化性： $\text{N}_2\text{O} > \text{NO}_2 > \text{O}_2$)，经 ECR 活化后，会产生活性原子(分子)，对 p-ZnO 的生成起到关键性的作用，如活性 O 有利于 Zn 的充分氧化，减少氧空位，而活性 N 和 N_2 能够有效实施 N 的掺杂。研究表明，p-ZnO 载流子浓度 $3 \sim 6 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ，电阻率 $2 \sim 5 \Omega \text{cm}$ ，霍尔迁移率 $0.1 \sim 0.4 \text{cm}^2/\text{V.s}$ ，基本可以满足一些器件的需要，同 n-ZnO 一样，p-ZnO 在可见光区域也具有很高的透射率，如图 2.8 所示。

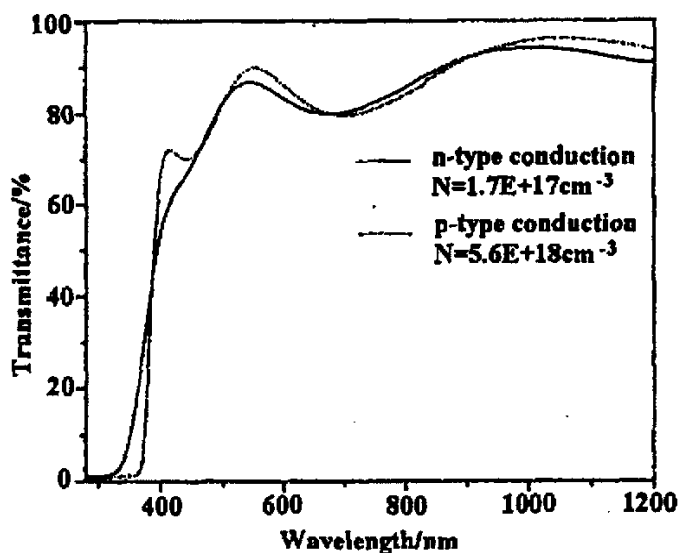


图 2.8 n-ZnO 和 p-ZnO 的光学透射谱

3. As 掺杂

2000 年，Y.R.Ryu 等人^[68-69] 同样用 PLD 方法在半绝缘的(001)GaAs 衬底上掺 As 也实现了 ZnO 的 p 型转变， O_2 分压为 $4.66\text{-}5.32 \text{Pa}$ ，利用 ArF 脉冲激光(20Hz ，

193nm, 80mJ)烧蚀, 当衬底温度在 400-500℃时便可直接获得 p 型 ZnO 薄膜, 而当衬底温度在 300—400℃范围内只能生成 n 型 ZnO 薄膜。随后对样品在 500℃下作退火处理均得到了 p-ZnO 薄膜, 受主掺杂浓度为 $10^{18} - 10^{21} \text{cm}^{-3}$ 。霍尔迁移率 $0.1 - 50 \text{cm}^2/\text{v.S}$, As 的掺杂是通过衬底中的 As 热扩散到薄膜中实现的, As 在 ZnO 薄膜中起到受主的作用, 显然, 温度升高对掺杂有利。图 2.9 为 n-ZnO 和 p-ZnO 的低温 (20K) PL 谱, 紧束缚激子带边发射峰分别位于 3.36 和 3.32eV。由于 n 型 ZnO 激子能量为 60meV, 由此可以得到 p-ZnO 激子能量为 100meV, 相对于 GaN 和 ZnSe, 激子能量较小, 因而有可能实现重掺。

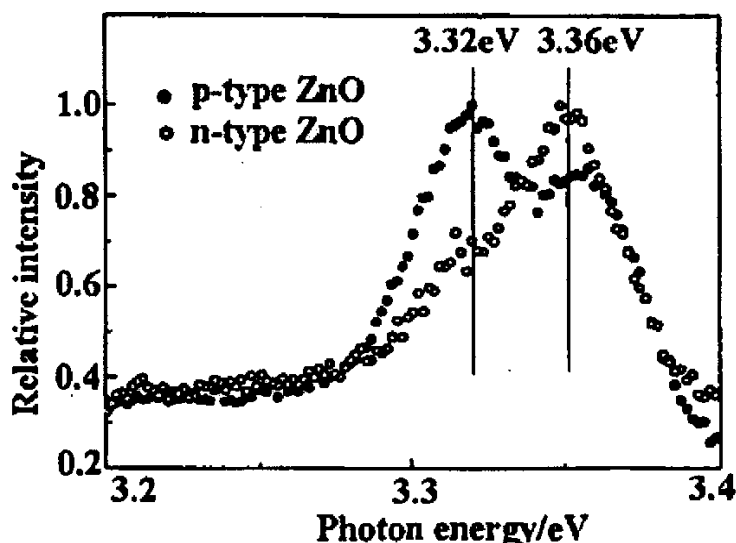


图 2.9 n 型和 p 型 ZnO 薄膜低温 (20K) 荧光光谱

4. 掺 P 实现 p 型

2000 年, T. Aoki 等人^[70]以单晶 ZnO 为衬底, 利用真空蒸发在其上沉积一层 Zn_3P_2 膜(35nm), 然后置于 KrF(248nm, 20ns, $150 \text{mJ}/\text{cm}^2$)激光下进行紫外照射, Zn_3P_2 分解为 Zn 和 P 原子, 并扩散进入 ZnO 晶体, P 取代 O, 得到 p-ZnO, N_2/O_2 分压为 $4 \times 10^5 \text{Pa}$, 以防止原子的反蒸发。

5. 共掺法实现 p 型

1999 年, T.Yamamoto 对电子带结构的理论计算^[71]表明, n 型掺杂 (Al、Ga、In)可以降低 Madelung 能量, 而 p 型掺杂 (N) 却会使之升高, 活性施主(如 Al、

Ga、In)与活性受主(如 N)实施共掺杂,可以增加 N 的掺杂浓度,亦可得到更浅的 N 受主能级。据此理论, M. Joseph、H. Tabata 等人^[72-74]由 PLD 技术通过 Ga、N 共掺杂成功制备出性能良好的 p-ZnO 薄膜,实验用掺 Ga₂O₃ 的 ZnO 为靶材, N₂O 为 N 源并经电子回旋共振活化,电阻率为 0.5Ωcm,受主浓度可达到 $5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 。而以蓝宝石为衬底时,则分别为 $6 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ 和 $1 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ 。在共掺杂的 ZnO 薄膜中, Ga、N 形成了 N—Ga—N 的结构,相互之间的排斥作用减弱,因而使掺杂浓度得以大幅度提高。由于在热力学上, O、Ga、N 共存时, Ga₂O₃ 为稳定相,次之才为 GaN,因此低温下才能得到 N—Ga—N 键。

2.5 ZnO 基结型器件的研究

ZnO 基 p-n 结的研究在实现其光电应用中很关键,并在近几年来取得了一些进展。本节介绍了目前国内外 ZnO 同质和异质 p-n 结制备方面的研究进展。

2.5.1 同质 p-n 结

2000 年,日本 Shizuoka 大学的 Aoki 等人^[75]通过常规真空蒸发法在 n 型 ZnO 单晶衬底上沉积 Zn₃P₂ 薄膜。用 KrF 激子激光照射,使 P 原子扩散进 ZnO 中实现 p 型转变, P 原子扩散区和未扩散区形成 p-n 结。美国 Missouri 大学的 Ryu 等人^[76]采用 PLD 法制作出结构为 ZnO:Al/ZnO:As/GaAs:Zn 的 p-n 结。霍尔测试^[77]得到 p 型 ZnO 的电阻率为 $10^{-3} \Omega \text{cm}$,空穴浓度达到 10^{19}cm^{-3} 。该 p-n 结开启电压 $\leq 1 \text{V}$ 。但由于 As 在 ZnO 中扩散不均匀,晶体质量不好导致存在较大的漏电流。为了提高晶体质量, Ryu 等人在 2003 年^[78]改进了生长工艺。以生长室中的 As 蒸发分子束作为 As 源进行掺杂,这种方法取代了 As 原子热扩散掺杂法,使晶体质量得到提高。制得 p 型 ZnO 的空穴浓度 $4 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, As 受主浓度 $3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 。

2001 年,日本 Xin-LiGuo 等人^[79]采用 N₂O 等离子增强脉冲激光反应沉积法在 n 型 ZnO 衬底上沉积 p 型 ZnO 薄膜,制成了 ZnO 同质发光二极管。在室温下能观察到微弱的青白色的电致发光。随着注入电流增大,光发射强度稍有增大。另外,美国 Wake Forest 大学的 S.Tuzemen 等人^[80]首次采用反应溅射法生长出本征 p 型 ZnO。通过调节气氛连续在 Si(100)衬底上先后沉积 p 型和 n 型 ZnO,就形成了同质 p-n 结。然而,用这种方法制得的 p 型和 n 型 ZnO 电阻率都很大,

并检测不到光致发光。

2001 年, Nakahara 等人^[81]采用基源分子束外延技术进行 Ga-N 共掺实现了 ZnO 的 p 型掺杂。I-V 特性表明, 共掺 ZnO 和 n 型 ZnO 之间具有 p-n 结特征, 证明共掺实现了 p 型导电。但经二次离子质谱分析, 说明非 ZnO 相的存在。通过 X 射线衍射进一步分析, 得知形成的新相为 ZnGa_2O_4 。另外, 这种方法还有另一个缺点, 掺入的 Ga 原子对载流子的散射作用很强, 严重地影响载流子迁移率。

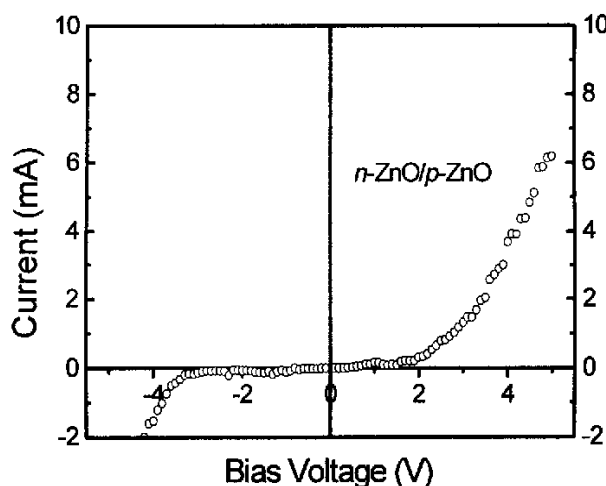


图 2.10 本实验室制得 ZnO p-n 结的 I-V 曲线

本实验室多年来一直致力于 ZnO 的 p 型掺杂和同质 p-n 结的研究。2002 年, 我们采用直流反应磁控溅射法, 以 NH_3 作为 N 源进行掺杂, 成功地获得 p 型 ZnO 并制备出简单的 p-n 结^[82]。2004 年, 我们以同样的技术先后在石英衬底上沉积掺 Al n 型 ZnO 和 Al/N 共掺 p 型 ZnO, 制得电学性能较好的同质 p-n 结^[83]。霍尔效应测试获得 p-ZnO 和 n-ZnO 的载流子浓度分别为 $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, $8 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 。图 2.10 给出了该 p-n 结的 I-V 曲线: 该曲线具有典型的 p-n 结特征。开启电压约为 2V, 漏电流较低。

2.5.2 异质 p-n 结

由于 ZnO 难以实现足够有效的 p 型掺杂, 一些研究者避开这一难题, 以 n

型 ZnO 与 p 型其它材料构成异质结。

1999 年,日本首次采用 p-SrCu₂O₂ 制备 ZnO 异质 p-n 结。Kodu 等人^[84]采用磁控溅射法在 250℃ 将 n-ZnO 沉积在 p-SrCu₂O₂ 表面,形成异质结。由于 ZnO 生长温度低,晶体质量较差,没有观察到电流注入发光。2000 年,Ohta 等人^[85]改变 p-SrCu₂O₂ 与 n-ZnO 的生长顺序,晶体质量得到大幅度提高。制备的 p-n 结在电压为 3V 时,在室温下产生很强的紫外 ($\lambda=382\text{nm}$) 电致发光,且发光强度随注入电流增大而急剧增强。

2003 年,Alivov 等人^[86]利用 GaN 与 ZnO 在结构性能上的相似性和 p 型 GaN 的实用性,在蓝宝石衬底上制备出 ZnO/GaN 异质结,Ga 和 Mg 分别作为施主杂质和受主杂质。图 2.11 为异质结在室温下的 EL 谱,在 λ_{max} 为 430nm 处有一个较宽的发射峰。430nm 处的 EL 峰是由 GaN 中能带复合引起的,EL 特性取决于 n-ZnO 向 p-GaN 中的电子注入。

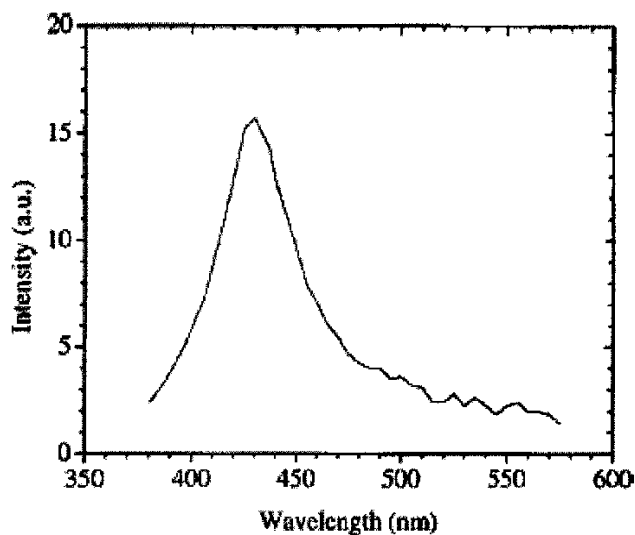


图 2.11 n-ZnO/p-GaN 异质结的 EL 谱

同年,该研究小组报道了 ZnO/AlGaIn 发光二极管的制备及发光特性^[87]。该异质结 300K 时具有很强的紫外光发射。温度升高到 500K 时,发射峰产生微小的红移(波长从 389nm 到 391nm)和宽化(半高宽从 26nm 到 29nm),但发光强度仍很大。2004 年,美国 Florida 大学的 K.lp 等人^[88]采用 PLD 法在 ZnO 体单晶衬底上制备出 Zn_{0.9}Mg_{0.1}O/ZnO p-n 结。在生长 p-ZnMgO 之前,先在 ZnO 衬底上沉积一层 n-ZnO,P 作为受主杂质掺入 ZnMgO 中实现 p 型。这种方法制得的

p-n 结开启电压为 3.6-4V，反向击穿电压高达 9V。但没有报道它的发光特性。

2.6 立题思路

ZnO 与 GaN 在晶体结构、晶格常数以及禁带宽度极其相近，但 ZnO 激子复合能更高（60meV），室温下有较低的阈值功率和较高的能量转换效率。在理论上，ZnO 更有可能实现室温下较强的紫外受激发射，有望制备出性能较好的紫外探测器、LED 和 LD 等光电子器件。ZnO 材料有着广泛的应用前景。

研制各种光电子器件首先就要求制备出高质量的 n 型和 p 型 ZnO 薄膜。

MOCVD 是制备 ZnO 薄膜特别是 ZnO 单晶薄膜的一种有效方法，它能在保证晶体质量的基础上对薄膜进行 p 型掺杂。因具有薄膜厚度控制精确、气体源路控制灵活、纯净无污染以及可沉积大面积均匀薄膜、可工业化生产等特点而有其显著优势。在所有掺杂元素中，N 被认为是最有可能实现 ZnO 薄膜 p 型掺杂的受主元素。

因此，本课题选用 MOCVD 方法在蓝宝石衬底上生长出的 ZnO 外延薄膜，分析了衬底与薄膜的外延关系以及缓冲层的作用等；采用 N 作为掺杂受主元素，在低压的条件下制备导电性能良好的 p 型 ZnO 薄膜；通过 Hall 测试研究了衬底温度、Zn 源、N 源流量对 ZnO 薄膜 p 型导电性能产生的影响。

第三章 生长 ZnO 薄膜的 MOCVD 系统

3.1 MOCVD 技术简介

MOCVD 技术的发展历史和化合物半导体外延生长的其他技术（如液相外延，气相外延和分子束外延）一样是比较古老的。“金属有机物化学气相沉积”这种叫法是由 Manasevit^[89]提出来的，原意是：利用有机化合物输运金属的新工艺，因此叫“金属有机物”。MOCVD 经过几十年的发展，已经成为半导体外延生长的一种主要技术，尤其是适合于大规模生产的特点使其成为在生产中应用最广泛的外延技术之一。

MOCVD 是利用热来分解化合物的一种气相外延生长方法，因此作为含有化合物半导体元素的源材料化合物应该满足以下条件：1.在常温左右较稳定且容易处理；2.反应生成的副产物不应该妨碍晶体生长，不应污染生长层；3.为适应气相生长，在室温左右应该具有适当的蒸汽压（ $\geq 1\text{Torr}$ ）。而一般作为晶体生长的金属有机源一般为烷基化合物，他们大多是具有高蒸汽压的液体，可用氢气或者惰性气体等作为载气，把有机源输运到衬底表面，因此能满足 MOCVD 法对源材料化合物的要求。

关于外延生长机制已经提出多种模型，概括起来可以分为两种：气相均质反应机制和气-固表面复相化学反应机制。对于 MOCVD 法生长半导体的动力学模型大多认为是复相化学反应机制，由于在衬底上面存在着边界层，所以认为其生长过程是按下列步骤进行的：

1. 反应物从反应室的出口到反应衬底的输运
2. 反应物通过扩散，穿过边界层到达衬底表面
3. 反应物分子吸附在高温衬底表面上
4. 吸附分子间或吸附分子与气体分析之间发生化学反应生成生长晶体的原子和气体副产物
5. 生成的生长晶体的原子沿着表面扩散，到达衬底表面上的晶格的某些折角或台阶处结合进入晶体点阵中
6. 副产品从表面解析扩散穿过边界层进入主气流中被排出系统

以上这些步骤按顺序进行。由于每一步的速率是不相同的,因此总体的生长速率由其中最慢的一步来决定,这最慢的一步叫速度控制步骤。一般低温时为表面反应控制过程或者动力学控制过程,高温时为质量控制过程。

MOCVD 之所以受到重视是因为它具有以下特点^[90]:

1. 用来生长化合物晶体的各组分和掺杂剂都是以气态通入反应室,因此可以通过精确控制各种气体的流量来控制外延层的组分,导电类型,载流子浓度,厚度等特性。可以生长薄到几埃,十几埃的薄层和多层结构。
2. 反应室中的气体流速快,因此在需要改变多元化合物的成分和杂质浓度时,反应室中的气体改变是迅速的,从而可以把杂质分布做的陡一些,过度层做得薄一些,这对于生长异质和多层结构无疑是很大的优点。
3. 晶体生长是以热分解的方式进行,是单温区外延生长,需要控制的参数较少。因此,设备相对简单,便于多片和大片外延生长,有利于批量生产。
4. 晶体的生长速度与有机源的供给量成正比,因此改变输运量,就可以大幅度的改变外延生长速率。
5. 有机源以及反应物中不含 HCl 一类腐蚀性的卤化物,因此生长设备和衬底不容易被腐蚀。

此外,与其他外延方法相比,MOCVD 法容易实现低压外延生长,这有助于消除反应室内热驱动对流;抑制有害的寄生反应和其相成核;减弱来自衬底的自掺杂;使用较低生长温度和较低蒸汽压的源材料,因而目前的 MOCVD 多为低压 MOCVD 系统。

3.2 ZnO 生长原材料的选择

表 3.1 DEZn 和 DMZn 的特性比较

化合物	分子式	熔点 (°C)	常压下沸点 (°C)
DEZn	(C ₂ H ₅) ₂ Zn	-28	117
DMZn	(CH ₃) ₂ Zn	-42	46

MOCVD 法生长 ZnO 所用的源包括有机锌源和氧源。二乙基锌(DEZn, (C₂H₅)₂Zn)和二甲基锌(DMZn, (CH₃)₂Zn)是最常用的金属有机锌源, CO₂, O₂,

H₂O, N₂O 都可以作为氧源。在金属有机锌分子中, Zn—C 基团呈线性排列, 因此金属有机锌分子是非极性分析, 这使金属有机锌源具有较强的挥发性。DEZn 和 DMZn 的特性在表 3.1 中给出。

由此可知, DMZn 的蒸气压比 DEZn 高, 因为利用 DMZn 作为有机源可以获得比 DEZn 更高的生长速度。但是在实际应用中人们多以 DEZn 作为锌源, 这是因为 DMZn 与 DEZn 相比具有以下缺点:

1. 碳污染相对严重, 在衬底温度高于 400K 时, DEZn 和 DMZn 在衬底表面分解为锌原子, 甲基和乙基呈游离态吸收。吸附的乙基间可以反应生成 C₂H₄, 从而释放掉一些碳, 而甲基则不能。因此, 在 MOCVD 生长过程中 DEZn 比 DMZn 的碳污染相对少一些。
2. DMZn 与氧气, 水等反应比 DEZn 更加剧烈, 因而更难控制其气相反应, 从而不利于高质量 ZnO 薄膜的生长。

3.3 自制 MOCVD 生长系统

本实验室所用 MOCVD 设备为硅材料国家重点实验室自行设计并委托沈阳科仪加工。该设备由气体输送系统、系统腔体(包括生长室和进样室)、计算机控制系统、尾气排放系统组成。

图 3.1 和图 3.2 分别为实验采用的 MOCVD 系统图和气路原理图。生长室中, 样品架紧贴在衬底加热器下方, 衬底生长面水平朝下固定在样品架上, 可减少气相反应生成颗粒的沾污, 提高 ZnO 薄膜的质量。

3.4 实验前的准备工作

为了获得高质量的样品, 实验前的准备非常重要。这些工作主要包括: 1. 衬底的清洗; 2. 有机源流量的计算; 3. 管路的冲洗。

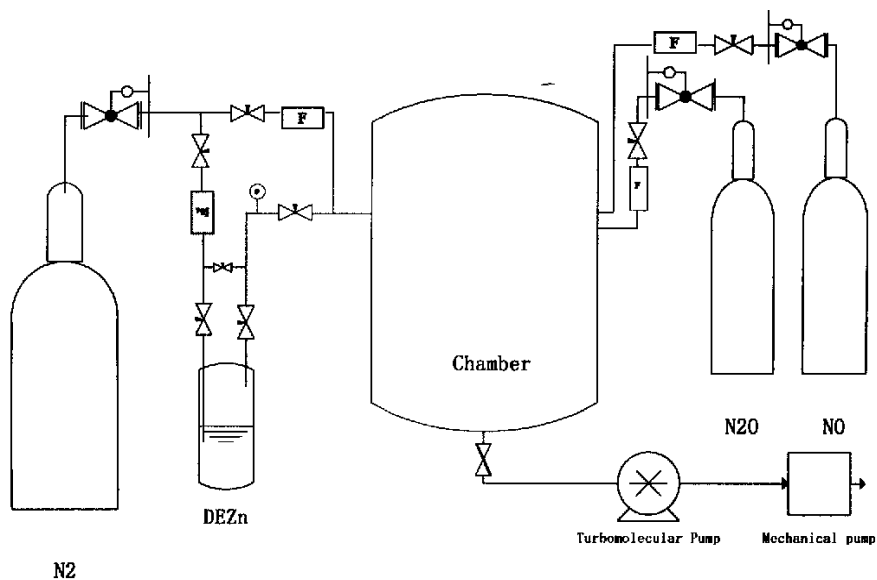


图 3.1 实验采用的 MOCVD 系统图

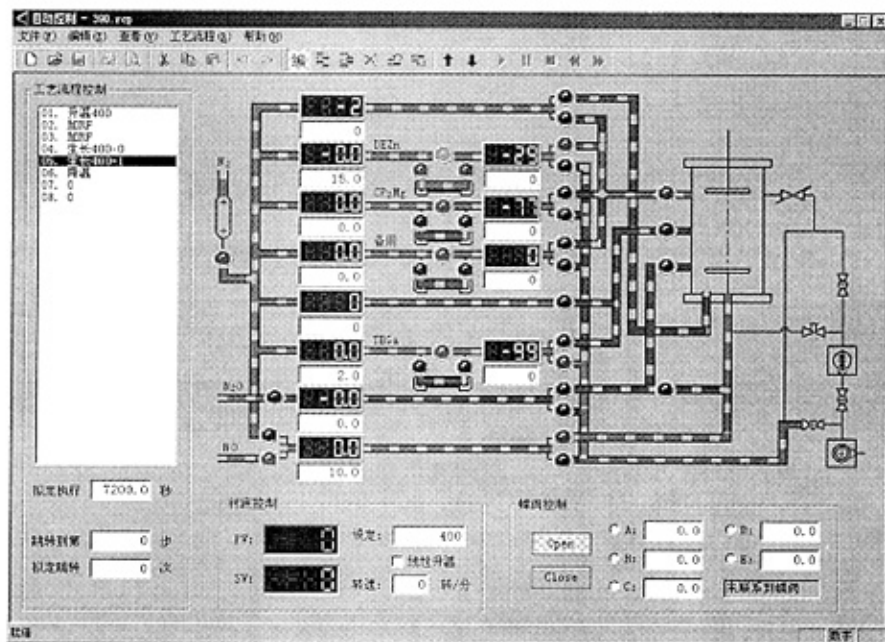


图 3.2 MOCVD 系统的气路原理图

3.4.1 衬底的清洗

实验中常用的衬底为偏 3° 的 Si(111)衬底,蓝宝石衬底以及玻璃衬底。衬底的表面清洁程度和状态会直接影响外延层的晶体质量,因此选用合适的清洗方式很重要。

硅衬底的清洗采用的是改进的 RCA 清洗工艺^[91], 具体的步骤如下:

1、去蜡

将硅片放入浓硫酸与双氧水按 1: 1 混合的溶液煮沸 10 分钟。

2、去有机物

硅片在双氧水、氨水和去离子水按 1: 1: 6 混合溶液中, 80°C 煮 15 分钟取出后用去离子水冲洗。

3、去氧化物

硅片在 10%氢氟酸溶液中浸 15 秒钟, 然后用去离子水冲洗。

4、去无机物

硅片在双氧水、盐酸和去离子水按 1: 1: 6 混合溶液中, 80°C 煮 15 分钟, 取出后用去离子水冲洗。

5、为进一步去除表面的氧, 同时获得富氢的表面, 即硅的悬挂键与氢相连。再将经上述步骤清洗的硅片浸入氢氟酸溶液中约 15 秒钟左右。完成第五步之后, 不再用去离子水冲洗。

此外, 在硅衬底放入生长室后, 还要进行硅的原位清洗, 即将衬底加热至高温 1150°C 保温 10 分钟。

蓝宝石衬底的化学清洗工艺如下:

1、脱脂: 蓝宝石在丙酮中清洗 5 分钟, 然后用去离子水冲洗, 反复 3 次。

2、化学腐蚀(去除表面玷污及表面损伤): 在 3:1 的 H_2SO_4 : H_3PO_4 (300°C)混合液中腐蚀 10 分钟, 然后用去离子水清洗 5 分钟。

3.4.2 有机源流量计算

在实验中往往要涉及到有机源的流量计算。有机源鼓泡器时防止在冷阱中，并设定在一定的温度。有机源载气通过鼓泡器带出有机源的蒸气。有机源的摩尔流量是由有机源的温度，鼓泡器的压力，载气的流量决定的。图 3.3 为有机源鼓泡器的示意图。

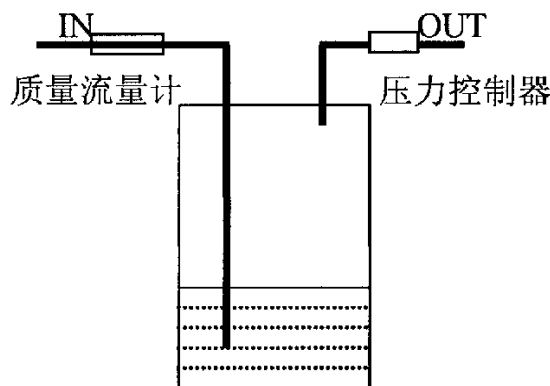


图 3.3 有机源鼓泡示意图

$$\text{有机源的流量为 } F(\text{mol/min}) = \frac{P_{mo}}{P_{bubblor} - P_{mo}} \times \frac{\text{载气流量}(\text{l/min})}{22.4(\text{l/mol})}, \text{ 其中载气流}$$

量为进口处流量计所设定的载气流量， P_{mo} 为一定温度下有机源的蒸气压， $P_{bubblor}$ 为出口处压力控制器所设定的压力。有机源的蒸气压可通过以下公式计算： $\log P(\text{torr}) = B - A/T(K)$ ，式中的 T 为鼓泡器的温度，即冷阱的温度。A、B 常数可以从表 3.2 中查得(不同生产商的数据略有不同)。

3.4.3 管路和腔体的冲洗

在每次设备关机后，外界的空气可能会微漏到管路中，虽然量非常小，但是其中的 O_2 极易与有机源发生反应，生成的粉末不仅会污染有机源，对外延层生长带来不利影响，更严重的会堵塞流量计或压力控制器，减少设备的使用寿命。因此，在实验开始前，必须使用大量的高纯 N_2 冲洗管道，以保证管路的清洁度。

表 3.2 常用有机源的蒸气压常数

有机源		20℃下蒸气压(torr)	A	B	熔点(°C)
Al(CH ₃) ₃	TMAI	8.7	- 2134	8.22	15.4
Al(C ₂ H ₅) ₃	TEAl	0.041	3625	10.78	-52.5
Ga(CH ₃) ₃	TMGa	182	1703	8.07	-15.8
Ga(C ₂ H ₅) ₃	TEGa	5.0	2162	8.08	-82.3
In(CH ₃) ₃	TMIn	1.70	3014	10.52	88.4
In(C ₂ H ₅) ₃	TEIn	0.21	2815	8.94	-32
Zn(C ₂ H ₅) ₂	DEZn	12	2109	8.28	-28
Mg(C ₃ H ₅) ₂	Cp ₂ Mg	0.04@25℃	-	-	176

腔体的清洗通常采用原位烘烤（system in-situ baking）的办法，即升高温度用 NH₃ 和 H₂ 的混合气体进行冲洗，这可以比较有效的去除腔体中附着的颗粒。当然，实验次数过多时，系统腔壁和样品台会有很多颗粒和粉末难以去除，这时就需要拆开生长室手工进行清洗。

3.5 材料的表征

为了评价 ZnO 的性能和特征，我们做了许多诸如结构、形貌、光学、电学及成分等方面的测试分析，具体测试手段简介如下：

- (1) X 射线衍射（XRD）测试：利用 Bede D1 型 X 射线衍射仪对样品晶体结构和结晶质量进行测试,所采用 X 射线源为 Cu K_α 射线,波长 0.15406 nm;
- (2) 霍尔（Hall）测试：利用 HL 5500 型霍尔测试仪对样品进行载流子浓度、迁移率和电阻率的测试；
- (3) 紫外—可见（UV-VIS）光谱测试：利用 Lambda 20 型分光光度计对衬底为玻璃的样品作透射光谱测试；
- (4) 扫描电镜（FE-SEM）测试：利用 FEI Sirion 200 FEG 型场发射扫描电镜对样品的表面和剖面形貌进行测试；
- (5) 二次离子质谱仪（SIMS）：利用 CAMECA IMS-3F 型号二次离子质谱仪对样品纵向成分分布和电学性能测试。

第四章 MOCVD 外延生长 ZnO 薄膜

我们通过自己设计的 MOCVD 系统, 以 DEZn 和 N_2O 作为反应源在蓝宝石衬底上生长 ZnO 薄膜。ZnO 薄膜的生长步骤如下:

1. 清洗衬底;
2. 预抽真空, 当真空达到 5Pa 量级时, 启动分子泵;
3. 当真空度达到 10^{-3}pa 后, 开始对衬底进行热处理 10 分钟, 热处理的温度为 700°C , 保持样品座旋转;
4. 通入高纯 N_2O , 对硅衬底或蓝宝石衬底进行高温处理;
5. 降低温度到生长温度, 稳定生长条件;
6. 通过压力控制器使生长室的压力保持在 50Torr;
7. 通 N_2 鼓泡将 DEZn 带入生长室进行样品生长;
8. 生长完毕后, 关掉电源, 降温, 停止气体输运, 当温度降至室温后通入高纯 N_2 到常压下取片。

4.1 硅衬底上生长 ZnO 薄膜

衬底温度对 ZnO 薄膜的晶体质量有较大的影响。为找出蓝宝石 (11 $\bar{2}$ 0) 衬底上 ZnO 生长最佳温度, 我们选用价格相对较低的 Si (111) 作为衬底进行尝试性实验: 在 $250\text{--}400^\circ\text{C}$ 的温度范围内生长了一系列 ZnO 薄膜。实验中, DEZn 和 N_2O 分别作为锌源和氧源, DEZn 温度保持在 10°C , 生长过程中腔体压强保持 50Torr。 N_2O 和作为载气的 N_2 的流量分别为 15sccm 和 30sccm, 生长时间为 30 分钟。

图 4.1 是不同衬底温度下生长的 ZnO 薄膜的 XRD 图。

从图中可以看出, 250°C 生长的 ZnO 薄膜除了 (002) 峰外, 还出现了 (101) 峰; 在 $300\text{--}400^\circ\text{C}$ 的衬底温度范围内沉积的 ZnO 薄膜都具有良好的 c 轴择优取向。其中, 350°C 时薄膜的 XRD 衍射峰强度最大且半高宽最小, 为最佳的衬底温度。

以下图 4.2 是不同衬底温度下 ZnO 薄膜的扫描电镜图: 图(a)-(d)分别对应衬

底温度为 250℃, 300℃, 350℃, 400℃时的样品。从图中可以看出: 衬底温度为 250℃时, 薄膜的结晶性较差, 未形成晶粒; 随着温度的升高, ZnO 薄膜的结晶性有所改善; 衬底温度为 350℃时, 晶粒呈六角状且晶界很明显; 温度继续升高到 400℃时, ZnO 薄膜延 c 轴生长速度过快, 晶粒间未能合并。

从以上不同衬底温度下 ZnO 薄膜晶体结构和表面形貌的比较可以看出, ZnO 薄膜生长的最佳衬底温度为 350℃。

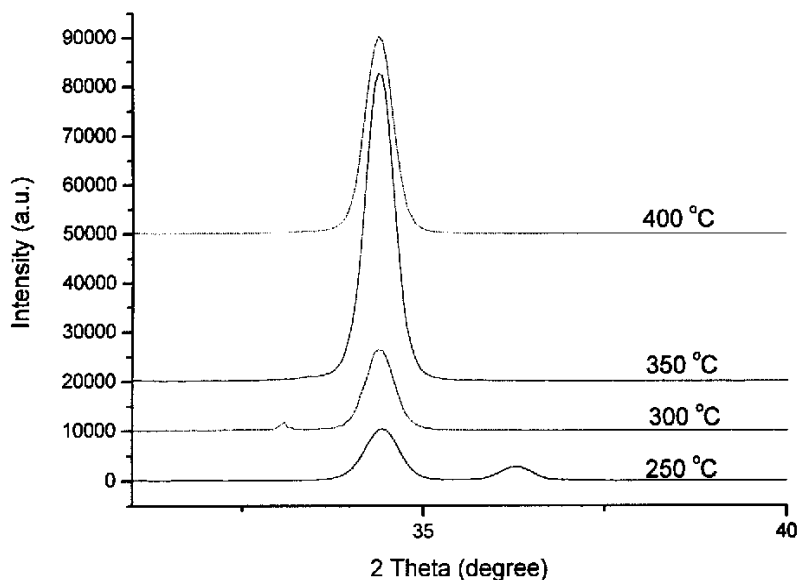
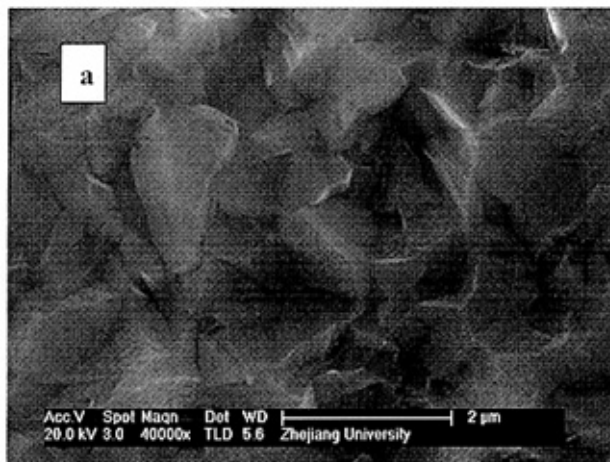


图 4.1 不同衬底温度下生长得到的 ZnO 薄膜的 XRD 图



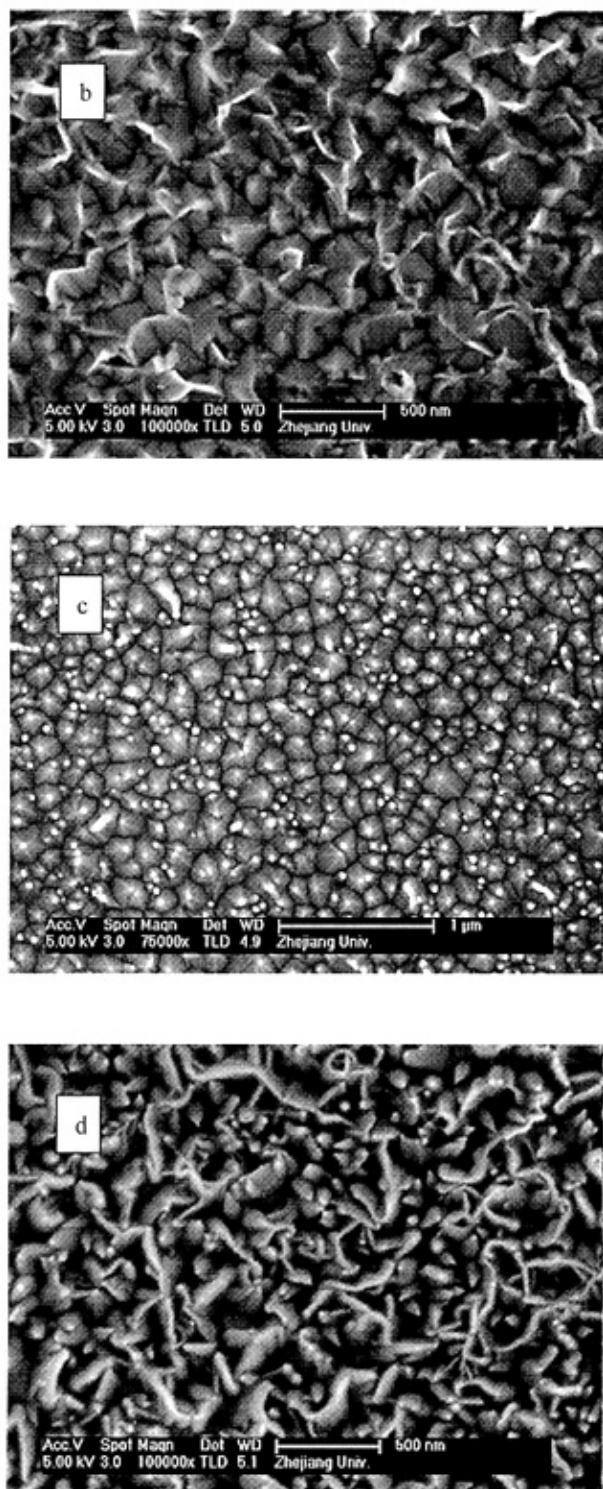


图 4.2 不同衬底温度下 ZnO 薄膜的扫描电镜图

4.2 蓝宝石衬底上生长 ZnO 薄膜

4.2.1 蓝宝石衬底上生长 ZnO 薄膜的结晶特性

人们研究晶体材料微观结构的重要方法之一就是 X 射线衍射法。其中，双晶衍射在进行外延材料的晶面倾斜、晶片弯曲、晶格参数的变化、厚度测量、应变状况等方面的研究中，发挥着非常重要的作用。特别是双晶衍射峰的半高宽可以作为表征材料晶格完整性的定量数据。另外，高分辨 X 射线双晶衍射技术以高精度、高分辨率和无损伤等特点成为表征晶体结晶质量的重要手段之一，被科学家成为外延生长后测量的第一测试手段。它的几何原理如示意图 4.3 所示。

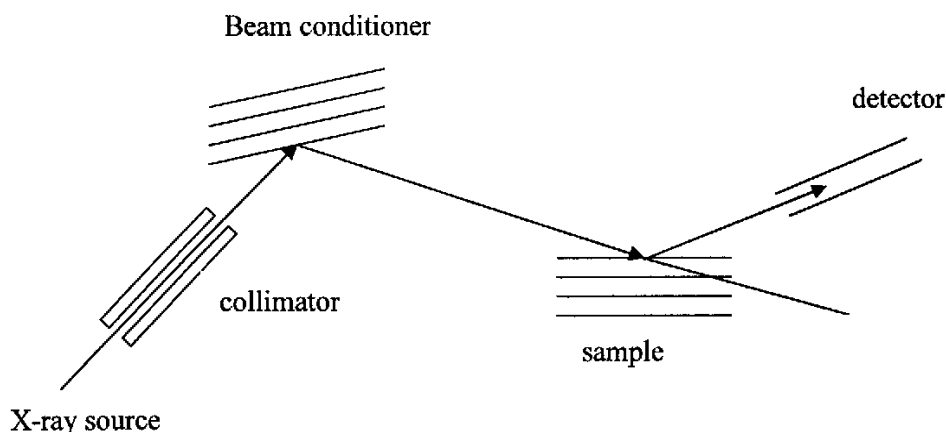


图 4.3 X 射线双晶衍射几何示意图

X 射线双晶衍射的特点是单色性好。初级 X 射线通过准直光管被近似完整的第一晶体衍射，满足布拉格定律 ($2d\sin\theta=n\lambda$) 波长的 X 射线才可以被第一晶体所反射（相长干涉），得到的近似单色的并受到偏振化的窄发射线束作为第二晶体（即样品）的入射 X 光源。如果又让反射线照射被测样品，并同时使样品和探测器同时绕一根轴转动，样品转 θ 探测器转 2θ 那么当样品的某一晶面符合布拉格定律时，就能产生二次反射，在晶体回摆过程中二次反射线被探测器记录下来。二次反射线的强度和回摆角度的关系称为摇摆曲线。摇摆曲线有一个峰，X 射线动力学计算与实验结果表明这个峰的半高宽为 $5\sim 10$ 秒时就认为是理想晶体。

在测试 ZnO 晶体时，当晶体内有结构缺陷或存在宏观弹性应力时，在缺陷

存在临近的微观区域或应变区内,原子规则排列受到破坏,晶面产生歪扭或倾斜,面间距也发生变化,因此引起布拉格角的变化。X 射线衍射角也发生一定大小的变化,于是除了引起摇摆曲线半高宽增加外,还使布拉格的入射线的反射本领降低,从而使衍射峰的强度降低。

ω 模式是 X 射线双晶衍射最常用的扫描模式。异质外延时,由于较大的晶格失配和热膨胀系数失配,生长的外延层往往是一种镶嵌结构,即一定尺寸的晶粒按小角晶界分布,且存在晶格畸变。这些晶粒取向的一致程度和晶格畸变的程度是外延层结晶质量的重要标志。图 4.4 是对本实验中 ZnO 薄膜样品 (0002) 面进行 ω 扫描获得的摇摆曲线。我们测得 ZnO(0002)面的 ω 扫描 FWHM 为 0.15° 。

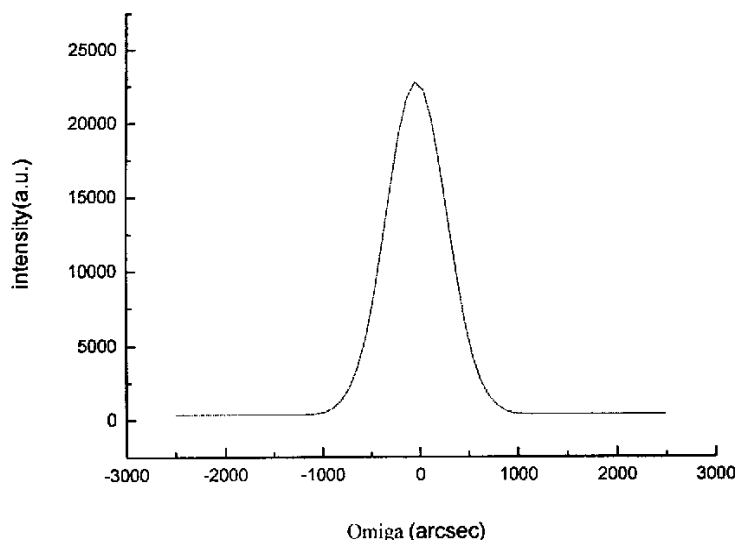


图 4.4 ZnO 薄膜 (0002) 面 ω 扫描图

4.2.2 ZnO 薄膜与蓝宝石衬底的外延关系

外延,是指在晶体结构和晶格常数与生长层足够相似的单晶衬底上生长,使相干的晶格结构得以延续。如果衬底和外延层是由相同的材料组成的称为同质外延,反之称异质外延。

为了证明制得的薄膜与衬底的外延关系,我们对 ZnO(112)和蓝宝石(113)进行 Φ 方位扫描,扫描结果如图 4.5 所示。另外选择这几个面的依据是我们必须选择非平行于 ZnO(002)和蓝宝石(11 $\bar{2}$ 0)的面,也就是非平行于 c 轴,不然的话,

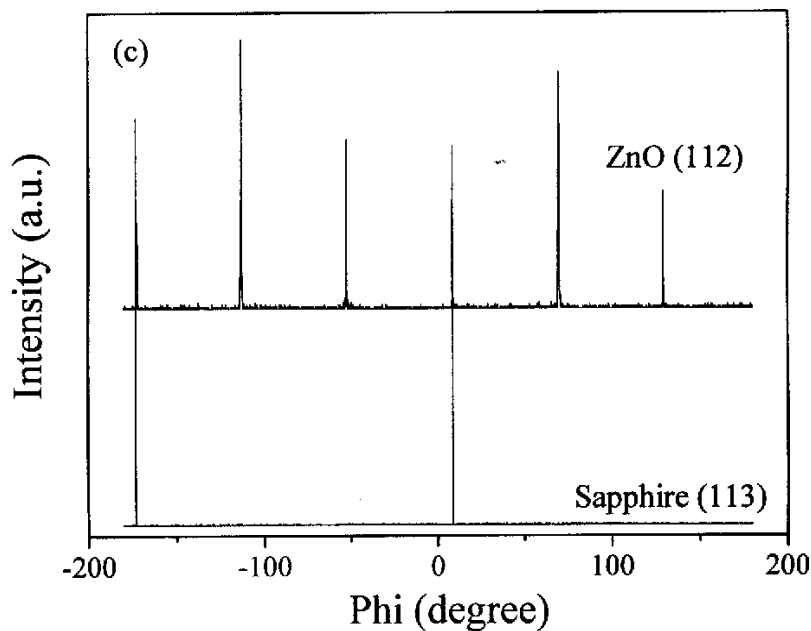


图 4.5 ZnO(112)和蓝宝石衬底(113)的 Φ 扫描图

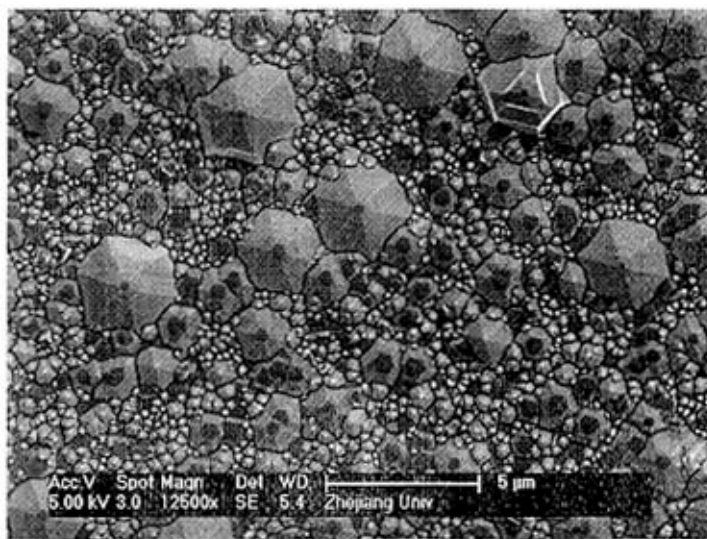


图 4.6 ZnO 薄膜的扫描电镜俯视图 (SEM)

无论 Φ 角怎么改变也都能看到峰。图 4.5 给出了 ZnO(112)和蓝宝石(113) Φ 方位扫描图。从图中可以看出 ZnO 每隔 60° 就有一个峰, 共有 6 个峰, 符合六次对称结构 (six-fold symmetry), 因此可以证明 ZnO 和蓝宝石衬底存在外延关系。蓝宝石(113)每隔 180° 出现一个峰, 而且峰的位置与 ZnO(112)没有发生偏移。

我们可以从样品的扫描电镜图中更直观地看到 ZnO 薄膜与衬底的外延关系, 如图 4.6 所示。从图中可以很清楚的看到六方结构的 ZnO 晶体, 同时每一个六边形的对应边都是相互平行的。这说明每一颗晶粒都是按照一定的取向关系生长的, 并不是杂乱无章的。

4.3 缓冲层对 ZnO 薄膜生长的影响

为了获得高质量的 ZnO 薄膜, 常采用两步生长法, 即在衬底上先生长一层缓冲层, 然后在缓冲层上再进行 ZnO 的生长。缓冲层的作用主要有: 能提供与衬底取向相同的成核中心; 缓解晶格失配产生的应力和热失配产生的热应力; 减小形核接触角, 使岛状晶粒能在稍小的厚度内连成面, 转为二维生长。

对于 ZnO 生长, 常采用的缓冲层有 $\text{MgO}^{[93]}$, $\text{GaN}^{[94]}$ 以及 $\text{ZnO}^{[95-96]}$ 。本实验采用低温 ZnO 层作为缓冲层, 这是因为这样可以避免由晶格失配和热失配带来的应力; 另外, 从实验操作的角度上来说, 这样不会对生长室造成污染, 对后续 ZnO 薄膜的生长有利。

为了说明生长缓冲层对 ZnO 薄膜质量的影响, 我们把其他生长条件相同时, 无缓冲层 (样品 A) 和有缓冲层 (样品 B) 和时的两个样品进行对比, 进行分析。两个样品的生长条件如下: DEZn 和 N_2O 分别作为锌源和氧源, DEZn 温度保持在 10°C , 生长过程中腔体压强保持 50Torr。 N_2O 和作为载气的 N_2 的流量分别为 15sccm 和 30sccm。无缓冲层样品 A 在 350°C 的 (11 $\bar{2}$ 0) 蓝宝石衬底上直接生长; 有缓冲层样品 B 先在 (11-20) 蓝宝石衬底上生长一层厚度约为 10nm 的 ZnO 缓冲层, 然后将衬底温度升高到 850°C , 在 N_2 气氛中进行原位退火 20 分钟, 再降温至 350°C 生长 ZnO 薄膜。样品 A 和样品 B 的生长时间都为 1 小时, 厚度约为 $1\mu\text{m}$ 。

我们对在 350°C 的 (11 $\bar{2}$ 0) 蓝宝石衬底上生长的 ZnO 薄膜进行 X 射线双晶衍射测试, 结果如图 4.7 所示。

从图中可以看出, 除了对应衬底 (11 $\bar{2}$ 0) 的衍射峰 (37.9°) 之外, 只出现了位于 34.4° 的 $\text{ZnO}(002)$ 衍射峰以及它的二倍峰。这表明, 在 350°C 的 (11 $\bar{2}$ 0) 蓝宝石衬底上生长的 ZnO 薄膜是 c 轴择优取向生长的。

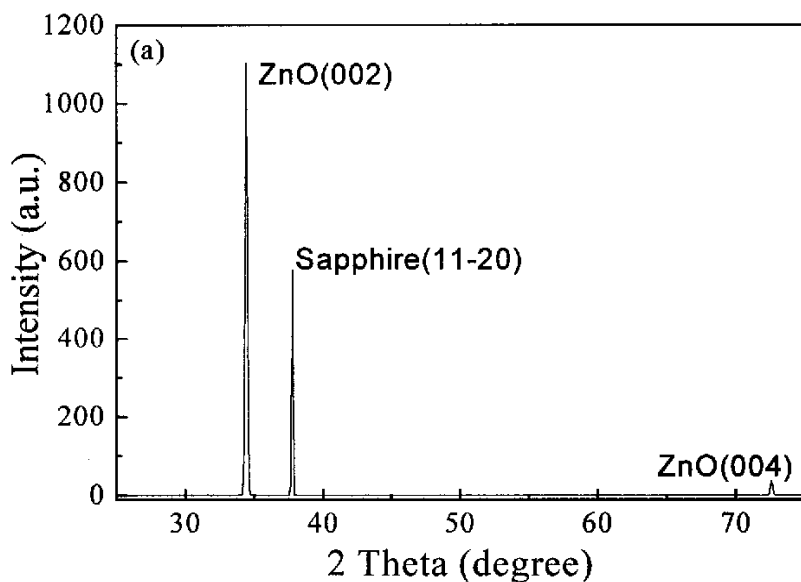


图 4.7 蓝宝石衬底上生长的 ZnO 薄膜的 XRD 图

以下从晶体结构特性，表明形貌，发光特性和电学性能四个方面对样品 A 和 B 进行比较。

4.3.1 晶体结构特性比较

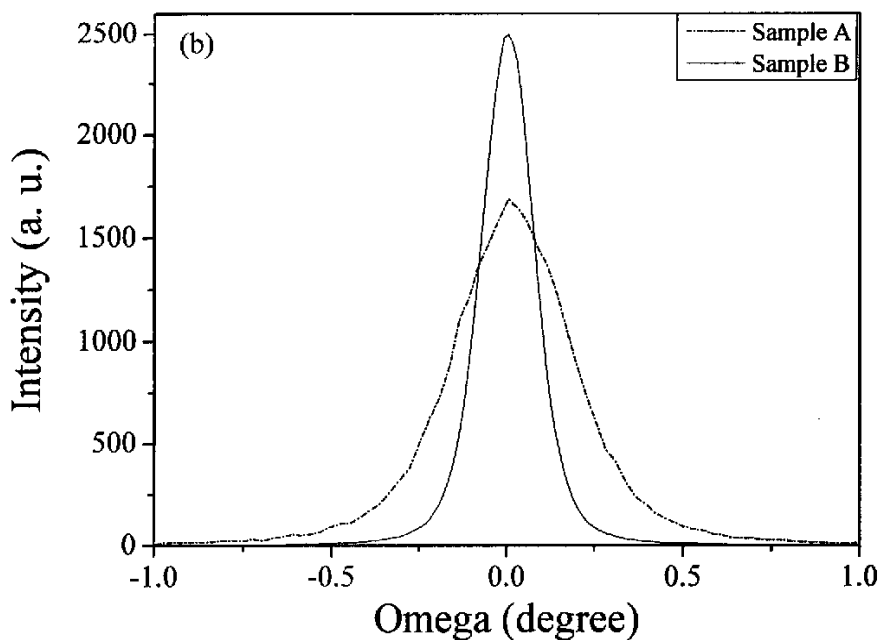


图 4.8 样品 A 和样品 B 的结构特性比较

为了对比两个样品的晶体结构特性,我们对 ZnO 薄膜进行了对称衍射测试,结果如图 4.8 所示。可以得知,样品 A 和样品 B 的摇摆曲线的半高宽分别为 0.4° 和 0.15° ,这说明生长在经高温退火的缓冲层上的 ZnO 薄膜比无缓冲层的 ZnO 具有更好的晶体质量。另外,根据谢勒公式中晶粒大小和半高宽的关系:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

(β 为衍射峰半高宽, θ 为衍射角, λ 为入射线波长, k 为常数),可以说明样品 B 的平均晶粒大小比样品 A 大。

4.3.2 表面形貌的比较

下图(图 4.9)是样品 A 和样品 B 的俯视扫描电镜图。

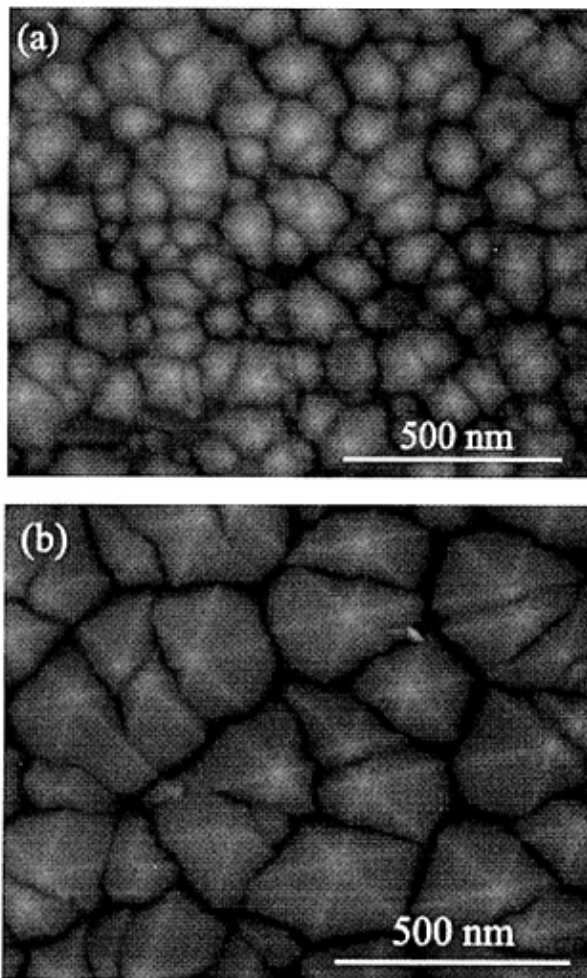


图 4.9 样品 A 和样品 B 的表面 SEM 图 (a)样品 A; (b)样品 B

从图中可以很容易观察到: ZnO 晶粒都呈六角状。与样品 A 相比, B 样品的六角形状更为明显, 晶粒尺寸更大, 而且晶粒大小更为均匀。对此我们做出以下解释: 在生长 ZnO 缓冲层之后, 缓冲层为 ZnO 的生长提供了很多形核位置, 在生长初期阶段形成许多凝聚核, 这些凝聚核降低了 ZnO 和衬底之间的界面自由能, 促进 ZnO 的横向生长。

4.3.3 发光特性的比较

图 4.10 是样品 A 和样品 B 中 ZnO 薄膜的室温 PL 谱。室温 PL 谱是用 325nm 的 He-Cd 激光进行测量的。

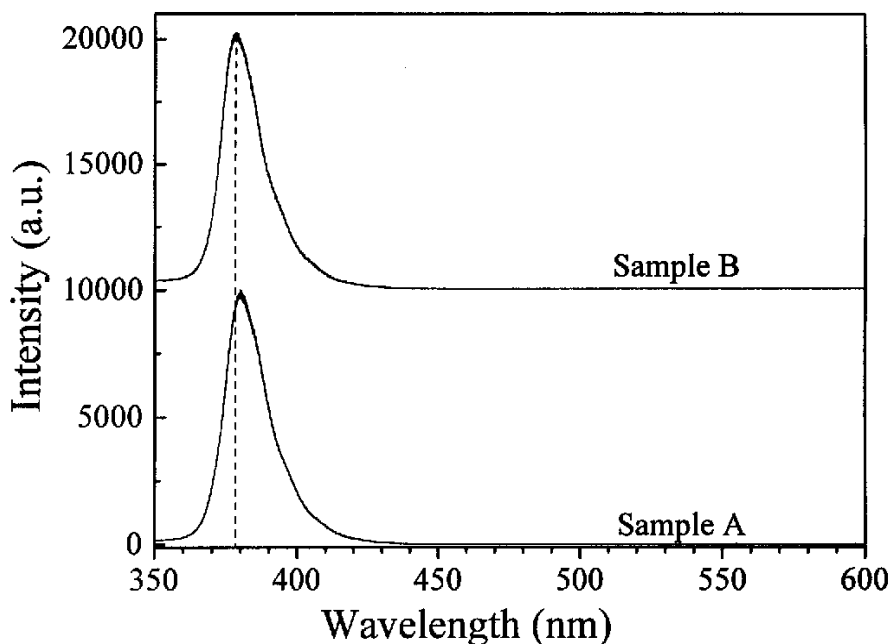


图 4.10 样品 A 和样品 B 的室温 PL 谱

对于样品 A 和样品 B, 分别在 380nm 和 378nm 处有一个强烈的发射峰, 而且几乎观察不到绿波段峰。有文献报道^[97], 室温下 ZnO 的带边发射是 375nm 处的自由激子发射和 380nm 的杂质相关发射混合组成的。我们可以根据这一结论推断: 样品 A 位于 380nm 的发射峰主要是由杂质相关发射引起, 而样品 B 位于 378nm 的峰是由自由激子发射和杂质相关发射共同作用的结果。因此, 我们认为, 在缓冲层上生长的薄膜, 自由激子发射得到增强或减弱了其杂质相关发射。

4.3.4 电学性能的比较

表 4.1 给出了对样品进行霍尔测试的结果:

表 4.1 样品 A 和样品 B 的电学性能比较

Sample	Electron concentration (cm^{-3})	Mobility ($\text{cm}^2/\text{V s}$)
A	1.0×10^{19}	26
B	1.6×10^{18}	40

测试发现两个样品中的 ZnO 薄膜都呈 n 型导电, 有缓冲层的样品 B 的载流子浓度比无缓冲层样品 A 低, 载流子迁移率比 A 大。这一结果表明, 采用缓冲层生长的 ZnO 薄膜中缺陷较少, 减小了施主浓度和对载流子的散射作用。

4.4 本章小结

本章中我们对 MOCVD 法生长 ZnO 外延薄膜进行研究。首先在 Si 衬底上选出了 ZnO 薄膜生长的最佳温度为 350°C 。从晶体学角度分析了蓝宝石衬底上 ZnO 薄膜的晶体特性以及与蓝宝石衬底的外延关系。经过 XRD 测试表明, 实验获得的最佳样品 ZnO(0002)面的 ω 扫描 FWHM 为 0.15° 。我们重点分析了蓝宝石衬底上低温 ZnO 薄膜作为缓冲层对 ZnO 薄膜生长的影响。经过对两个样品晶体结构特性, 表面形貌, 发光特性以及电学性能的比较, 说明低温 ZnO 缓冲层的存在显著提高了 ZnO 外延薄膜的质量。

第五章 掺氮 ZnO 薄膜的性能研究

通常的氧化物半导体在金属元素含量较多的情况下为 n 型,而在富氧的情况下表现为 p 型。而 ZnO 材料不同,无论在富锌生长还是富氧生长均表现为 n 型,电阻率高达 $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$,采用掺 In、Ga、Al 等施主杂质可提高薄膜的电导率,最高可达 10^3 s/cm 。如今 n 型 ZnO 的晶体质量已能满足器件制造的要求^[98],而 p 型 ZnO 的研究进展相对来说则较为迟缓。这主要是因为 ZnO 中本征缺陷具有强烈的自补偿作用,受主元素在 ZnO 中多为深能级并且固溶度较低。另外,掺入的受主元素在 ZnO 薄膜中不一定就能够起受主的作用,当其处在不当位置或者间隙位置时反而成为施主,受主杂质还存在与本征缺陷或背底杂质结合形成非活性络合物的趋势。

作为实现 ZnO 基光电器件的必要条件,ZnO 的 p 型转变已成为近年来研究的重点。目前,关于 p 型 ZnO 薄膜及其 p-n 结的报道相继出现,但其 p 型导电的稳定性和重复性仍未能有确切的保证。

N 对于 II-VI 半导体而言是一种比较有效的 p 型掺杂元素,很早就被研究人员认为也是 ZnO p 型掺杂的首选元素^[99-100]。N 的原子半径与 O 很接近,易于取代 O 的晶格位置^[101-102]。

在 ZnO 薄膜中,N 可以和 Zn 原子以 Zn-N 的形式结合,从而有可能在 ZnO 薄膜中产生两种效应:提供一个浅受主能级和同 Zn 结合降低间隙 Zn 的浓度。这两种效应的综合结果是有可能实现高阻和 p 型 ZnO 薄膜。

鉴于上述情况,实验采用等离子增强系统,分别以 N_2O 和 NO 作为掺杂源对 ZnO 薄膜进行了 N 掺杂。本实验主要研究了衬底温度和 Zn 源,N 源流量对掺 N 的 ZnO 薄膜性能的影响,并对在实验中获得的样品进行表征,分别进行了晶体结构分析,组分分布分析以及透射谱分析。本实验对 ZnO 进行掺杂时使用了射频源,对 N 源气体进行离化,增强其活性。图 5.1 中给出采用射频源后生长室的示意图。

使用射频源时,以每分钟增加 10w 的速度提高射频源的功率,直至 200w。同时打开偏转电压。偏转电压的作用是滤掉气流中的带电粒子,使参与反应的全部是中性的粒子,以避免带电粒子给反应带来不良影响。

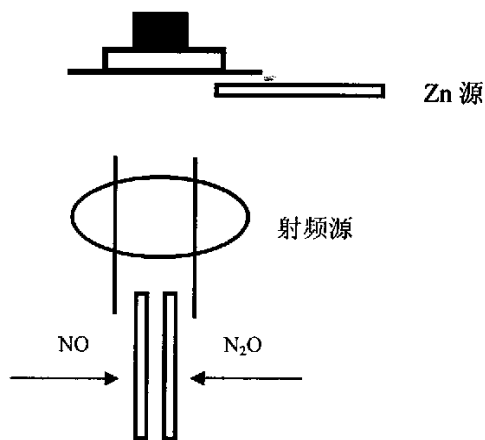


图 5.1 采用射频源后生长室示意图

5.1 掺氮 ZnO 薄膜的性能研究

5.1.1 晶体结构分析

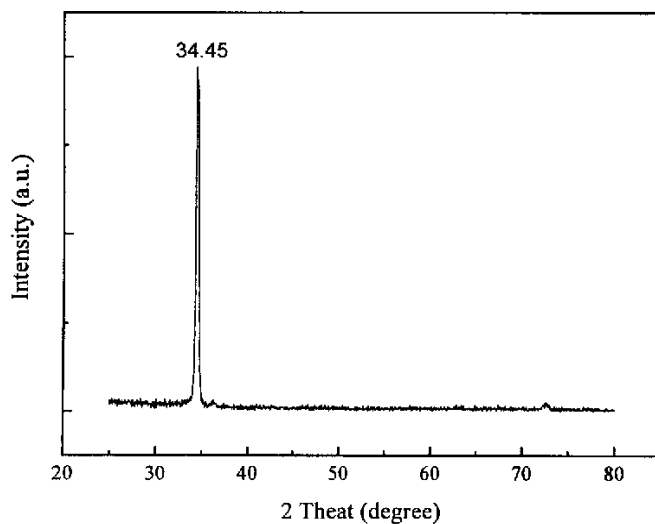


图 5.2 掺氮 ZnO 样品薄膜的 XRD 图谱

XRD 图显示了薄膜的晶体质量，从图中可以看出薄膜只有一个 (002) 峰和一个微弱的二倍峰，而无其他小峰，证明实验制得的薄膜有良好的 c 轴择优取向。

向。(002) 峰的散射角对应于 ZnO 体单晶的特征峰, 表明在薄膜生长过程中, 引入掺入物导致的晶格失配和热膨胀都没有带来残余应力。

5.1.2 组分分布分析

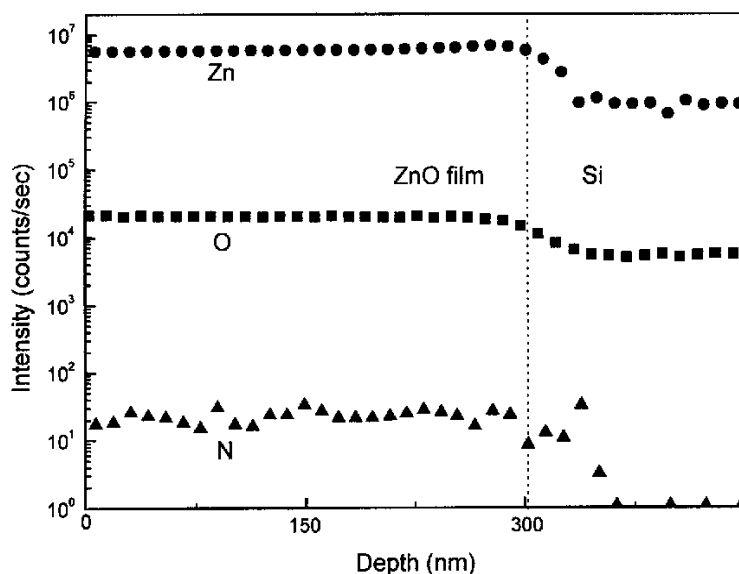


图 5.3 掺氮 ZnO 薄膜的二次离子质谱图像

为了对薄膜化学的组分进行检测, 我们制备了衬底为硅片的薄膜, 因为 SIMS 测试要求在导电衬底上进行。图 5.3 为薄膜的二次离子质谱图像, 图像给出了 Zn、O、N 在薄膜中的分布图, 沿着横坐标变大的方向依次对应于: 薄膜表面→薄膜内部→Si 衬底。可以看出, 薄膜中掺入了 N 元素, 且 N 在薄膜中的分布比较均匀。

5.1.3 透射谱分析

图 5.4 为样品在可见、紫色光范围内的透射光谱。从图上可以看出样品在可见光范围内 (380—760nm) 都有比较好的透射性, 透射率约为 95%, 所生长的薄膜具有陡峭的吸收边。

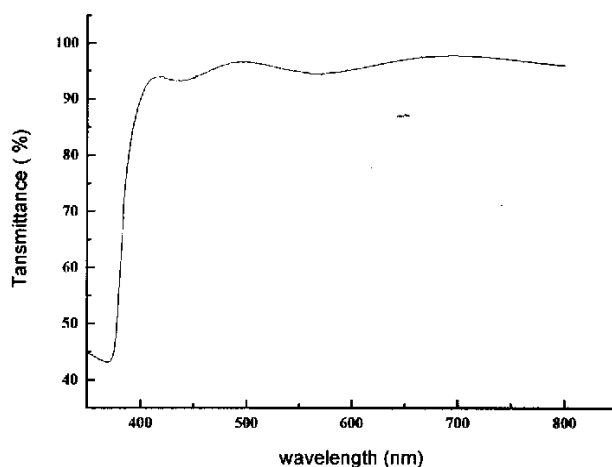


图 5.4 掺氮 ZnO 样品在可见、紫色光范围内的透射光谱

5.2 衬底温度对 ZnO 薄膜电学性能的影响

在这一系列实验中，我们以 N_2O 为氮源，玻璃为衬底，在 350°C 到 600°C 温度范围内以 50°C 为间隔制得 6 个样品。除衬底温度变化外，其他生长条件均保持不变。具体生长条件如下：Zn 源流量为 10sccm ， N_2O 流量为 5sccm ，压强为 3Pa ，生长时间 30min 。表 5.1 给出了不同衬底温度下的 6 个样品的电学性能比较：

从表中可以看出，我们在以 N_2O 为氮源，生长 30min 的实验条件下成功制备了掺氮的 p 型 ZnO 薄膜，而且衬底温度对薄膜的电学性能造成了影响。

当衬底温度从 350°C 上升至 550°C 的过程中，薄膜中的载流子是空穴，即薄膜呈 p 型。在这一温度范围内，随着衬底温度的升高，电阻率基本呈下降趋势，证明衬底温度的升高对薄膜的电学性能有正面的影响。由于温度的升高，衬底表面的反应进行得更加充分，于是更多的 N 原子被掺入，热量提供了更多的动能使 N 原子容易迁移到 O 原子的位置而充当有效的受主；并且温度适当升高有利于 ZnO 晶格的完整性，降低本征施主浓度。最佳的电学性能出现在 550°C 时，电阻率为 $116\Omega\text{cm}$ ，迁移率为 $0.26\text{ cm}^2/\text{V s}$ ，载流子浓度为 $2.07 \times 10^{17}\text{ cm}^{-3}$ 。同时我们发现在 450°C 时薄膜出现了一个意外的高阻，这似乎不符合整体的变化规律，因为 MOCVD 方法的影响因素多，我们不排除由试验偶然性和不均匀性的影响，也可能由于这个温度下施主缺陷的密度没有得到有效控制反而增多，或因热运动

表 5.1 不同衬底温度下 ZnO 薄膜的电学性能比较（生长时间为 30min）

Sample	Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Resistivity (Ωcm)	Hall mobility ($\text{cm}^2/\text{V s}$)	Carrier concentration (cm^{-3})	Carrier type
1	350	13800	1.68	2.70×10^{14}	p
2	400	388	2.21	7.27×10^{15}	p
3	450	1140	0.436	1.26×10^{16}	p
4	500	210	0.534	5.55×10^{16}	p
5	550	116	0.26	2.07×10^{17}	p
6	600	18.9	1.65	-2.00×10^{17}	n

的影响使 N 原子偏离受主位，使得电学性能变差。我们将在未来的实验中继续探索其原因和解决办法，并将继续优化衬底温度找到最佳值。

当温度上升至 600°C 时薄膜由 p 型又转变成了 n 型，这说明衬底温度的变化只能控制在一定温度范围内，高温使薄膜中 N 含量减少或者由于热运动的过度增大了施主缺陷浓度，或者提供了过多的动能使本来进入受主位的 N 原子脱离受主位。

虽然这一系列的实验我们制备出了 p 型的薄膜，可是薄膜的电学性能并不理想，电阻率比较大，迁移率不高，载流子浓度也不够高。因此我们继续优化实验参数，尝试用更长的生长时间来进行后面的实验。表 5.2 给出了延长生长时间至 60min 时，其他生长条件相同（与样品 1-6 相同），不同衬底温度下制得样品电学性能的比较。

我们在这个条件下同样得到了 p 型的薄膜。可以看出由于生长时间的延长电学性能明显有所提高，相比起 30min 生长的各参数都得到了良好的改善。这是因为较长的生长时间可以带来薄膜晶体质量的变好，进而得到较好的电学性能。

随着衬底温度的升高电阻率并没有统一的变化趋势，说明一味的升温或降温不能带来单调的性能改变，电学性能对温度的变化呈现不规则的依赖性。在 400°C 和 450°C 的电阻率较低，性能较为良好，尤其是 450°C 得到了 $7.67\Omega\text{cm}$ 的低阻。所以衬底温度即不能太高也不能太低，而是在某些特定的温度范围内表现

出优良的电学性能。

表 5.2 不同衬底温度下 ZnO 薄膜电学性能的比较（生长时间为 60min）

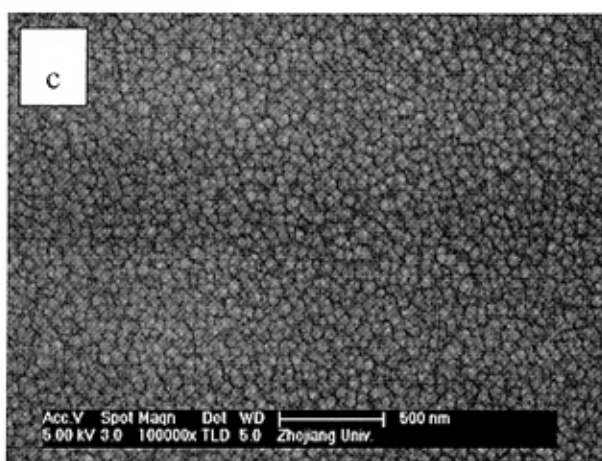
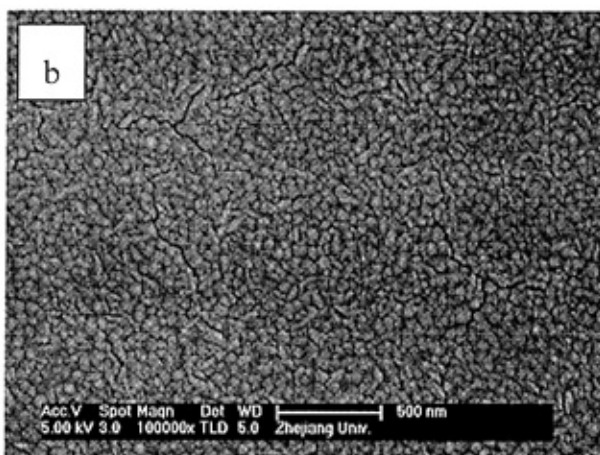
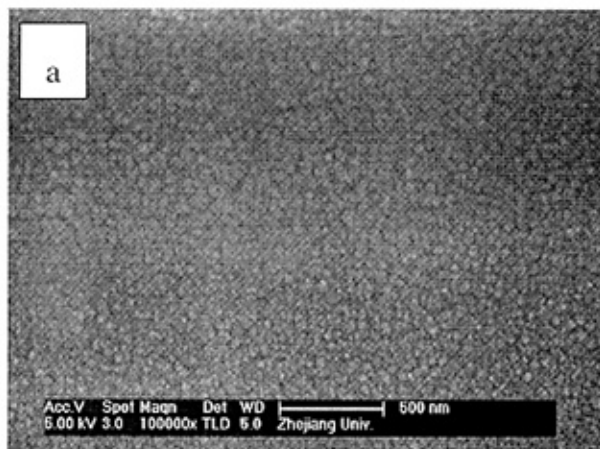
Sample	Temperature (°C)	Resistivity (Ωcm)	Hall mobility (cm ² /V s)	Carrier concentration (cm ⁻³)	Carrier type
7	350	86.4	0.632	1.14×10^{17}	p
8	375	253	1.4	1.76×10^{16}	p
9	400	56.3	0.203	5.47×10^{17}	p
10	450	7.67	0.211	3.85×10^{18}	p
11	475	329	1.17	1.62×10^{16}	p
12	350（蓝宝石 衬底）	24	0.788	3.31×10^{17}	p

12 号样品是为了比较相同条件下不同的衬底上生长掺氮 ZnO 薄膜的性能，证明这个条件下可以在蓝宝石衬底上重复生长具有 p 型特性的薄膜，且在蓝宝石衬底上生长的薄膜具有更好的电学性能。这是因为蓝宝石衬底为单晶衬底，晶格常数和热膨胀率都与 ZnO 晶体相当，故以蓝宝石为衬底生长出来的薄膜各项性能较玻璃衬底为好。

5.3 衬底温度对 ZnO 薄膜表面形貌的影响

为研究不同的衬底温度对表面形貌的影响，我们以生长 30min 的一组薄膜为例作了扫描电镜测试。结果如图 5.5 所示，图中(a)-(e)分别对应衬底温度为 350℃，400℃，450℃，500℃，550℃。

从图中可以看出随温度的升高晶粒增大，晶界减少，晶体质量变好，故薄膜的电阻变小，晶界散射的减小也增大了载流子的迁移率，所以电学性能变好。可以看出其中 500℃时的薄膜晶体质量较好，但是此时的电学性能并不是最好的，说明电学性能是由诸多因素决定的，晶体质量只是其中一个方面，单纯提高晶体质量并不一定能带来 p 型导电性的提高。



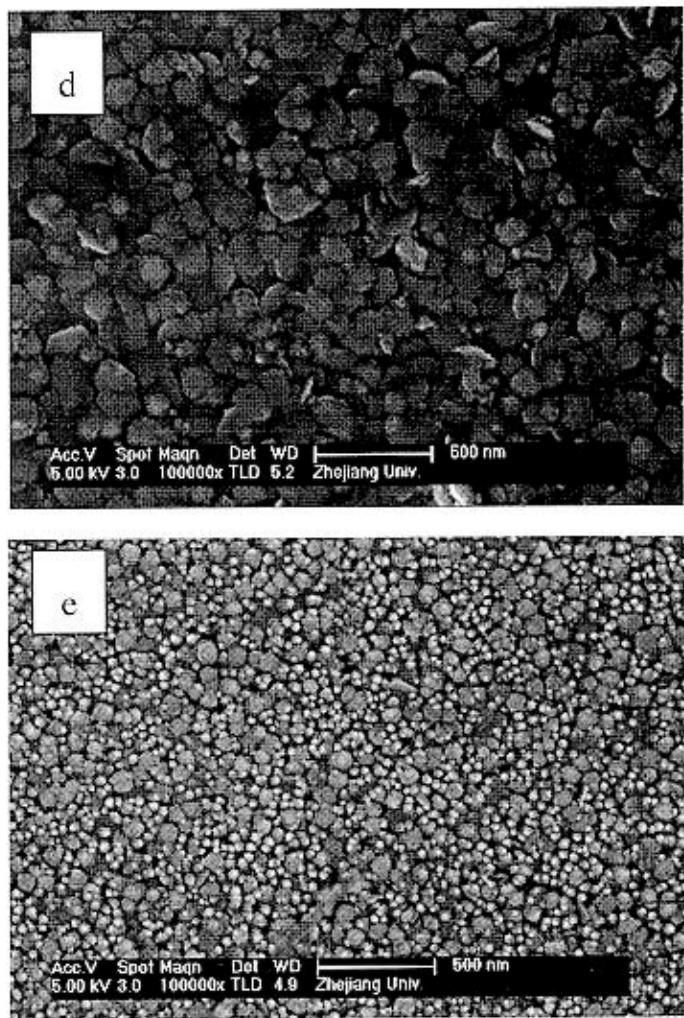


图 5.5 五个衬底温度下的 SEM 图, 生长时间为 30min, 氮源为 N_2O , 衬底温度分别为 a. 350°C, b. 400°C, c. 450°C, d. 500°C, e. 550°C

5.4 Zn 源流量对 ZnO 薄膜电学性能的影响

在该组实验中, 我们以 NO 作为 N 源进行掺杂, 研究了 Zn 源 流量的变化对 ZnO 薄膜导电性能的影响。实验制备了三个样品 (#13—#15), 衬底温度和生长室压强分别为 400°C 和 3pa, 氮源流量为 5sccm, 生长时间为 60min。测得样品的电学性能如表 5.3。

从表中比较可以看出, 锌源流量对电阻率造成了影响。当锌源流量为 5sccm 时, 薄膜虽然可以做到 p 型, 但是电阻率较大, 为 $4.76 \times 10^3 \Omega\text{cm}$, 载流子浓度小, 电学性能不佳。当流量升至 10sccm 时电阻率下降至 $769 \Omega\text{cm}$, 说明流量的

增大改善了电学性能。有研究表明在富 Zn 的条件下有利于 ZnO 中 N 的掺入, 这与我们的研究是一致的。但当流量增至 15sccm 的时候薄膜呈现 n 型, 证明过大的锌源流量不利于 p 型掺杂, 由于引入过多的 Zn 原子, 造成了薄膜偏离化学剂量比, 过量的 Zn 进入间隙位充当施主, 补偿了受主 N, 使薄膜转变成了 n 型。

表 5.3 不同 Zn 源流量生长的 ZnO 薄膜的电学性能比较

Sample	DEZn (sccm)	Resistivity (Ωcm)	Hall mobility ($\text{cm}^2/\text{V s}$)	Carrier concentration (cm^{-3})	Carrier type
13	5	4.76E+03	41.8	$+3.14 \times 10^{13}$	p
14	10	513	2.83	$+4.31 \times 10^{15}$	p
15	15	5.34	0.64	-1.83×10^{18}	n

5.5 N 源流量对 ZnO 薄膜电学性能的影响

在该组实验中, 我们以 NO 作为 N 源进行掺杂, 研究了 NO 流量的变化对 ZnO 薄膜 p 型导电性能的影响。实验制备了四个样品 (#16—#19), 衬底温度和生长室压强分别为 400℃和 3pa, 锌源流量为 10sccm, 生长时间为 60min。测得样品的电学性能如下表:

表 5.4 不同 N 源流量生长的 ZnO 薄膜的电学性能比较

Sample	NO (sccm)	Resistivity (Ωcm)	Hall mobility ($\text{cm}^2/\text{V s}$)	Carrier concentration (cm^{-3})	Carrier type
16	3	5250	0.274	4.31×10^{15}	p
17	5	823	1.76	4.23×10^{15}	p
18	6.5	203	0.0191	1.61×10^{18}	p
19	8	71.2	0.0495	-1.71×10^{18}	n

从表中可以看出, NO 的流量改变可以造成薄膜电学性能的改变, 随着 NO

的流量的增大,电阻率变小,到 NO 流量增至 6.5sccm 时最好,电阻率为 203Ωcm,霍尔迁移率为 0.0191cm²/V s,载流子浓度为 $1.61 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$,之后再增大流量至 8sccm,薄膜转变成了 n 型,证明这个流量过大,无法有效进行 p 型掺杂。对于这个现象我们可以这样解释:由于 NO 的流量增大,单位时间内通过射频源的 NO 分子增多,经活化后与衬底碰撞的 N 原子增多,增大了掺入氮的概率,更多的氮原子取代了氧原子进入了有效的受主位,从而使 p 型导电性增强。但是 NO 的流量不能过高,因为 N 在薄膜中的固溶度是有限的,过高的流量引入了过量的 N 原子,掺入 N 原子之间的斥力加强,阻碍了其进入有效的受主位,而容易进入间隙位或其他位置 $(\text{N}_2)_\text{o}$ [103] 形成施主缺陷并使薄膜转变成 n 型。并且过量的氮也容易形成第二相而降低晶体质量,这对电学性能的提高都是不利的。所以我们认为 NO 的流量不能太低或太高,太低则减少了受主,降低了载流子浓度而使电阻率过高;太高则由于 N 过量无法得到 p 型导电性。

5.6 本章小结

本章中我们对 ZnO 薄膜掺氮进行了研究,首先对在实验中获得样品进行表征:晶体结构分析证明实验制得的掺氮 ZnO 薄膜具有良好的 c 轴择优取向;组分分布分析显示薄膜中掺入了 N 元素,且分布比较均匀,但 N 的掺入量并不多;从透射谱分析中得出样品在可见光范围内(380—760nm)都有比较好的透射性,透射率约为 95%。

实验主要研究了衬底温度和生长时间对掺 N 的 ZnO 薄膜电学性能和表面形貌的影响:生长时间为 30min 时,最佳的电学性能出现在 550℃时,电阻率为 116Ωcm,迁移率为 0.26 cm²/V s,载流子浓度为 $2.07 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。但 500℃时的薄膜晶体质量较好。说明电学性能是由诸多因素决定的,晶体质量只是其中一个方面,单纯提高晶体质量并不一定能带来 p 型导电性的提高。另外,60 分钟生长的薄膜质量好于 30 分钟生长的薄膜。当生长时间为 60 分钟,衬底温度为 450℃有最佳的电学性能,电阻率为 7.67Ωcm。

我们还研究了 Zn 源流量和 N 源流量对 ZnO 薄膜 p 型导电性能的影响:Zn 源流量和 NO 流量分别为 10sccm, 6.5sccm 时,获得 ZnO 薄膜的电学性能最好,电阻率为 203Ωcm,霍尔迁移率为 0.0191cm²/V s,载流子浓度为 $1.61 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$;

增大 NO 流量至 8sccm，薄膜转变成了 n 型。这是因为 N 在薄膜中的固溶度是有限的，过量的 N 容易进入间隙位或其他位置 $(\text{N}_2)_\text{O}$ 形成施主缺陷并使薄膜转变成 n 型，过量的氮也容易形成第二相而降低晶体质量。

第六章 结 论

本论文对 MOCVD 法生长 ZnO 外延薄膜和 p 型掺杂进行了研究,通过对样品进行 HALL, XRD, SEM, SIMS 和透射谱测试和理论分析,得出以下结论:

1. 用本实验室自行设计的 MOCVD 设备,在(11 $\bar{2}$ 0)蓝宝石衬底上外延生长了 ZnO 薄膜,其摇摆曲线的半高宽仅为 0.15°,晶粒为明显的六角结构,并通过 XRD Φ 扫描图证明了 ZnO 薄膜和蓝宝石衬底的外延关系。

2. 生长了具有低温 ZnO 缓冲层的 ZnO 薄膜,摇摆曲线的半高宽为 0.15°,而同条件下无缓冲层的样品的半高宽为 0.4°;同时,具有低温 ZnO 缓冲层的薄膜晶粒明显增大,说明低温 ZnO 缓冲层的存在显著提高了 ZnO 外延薄膜的质量。

3. 以 N₂O 作为 N 源,采用射频源成功地实现了 ZnO p 型掺杂。生长的 ZnO 薄膜具有良好的 c 轴择优取向,在可见光范围内(380—760nm)透射率约为 95%。

4. 分析了 N₂O 作为 N 源时,衬底温度对 ZnO 薄膜电学性能和表面形貌的影响。生长时间为 30min,衬底温度为 550℃时,薄膜电阻率为 116 Ω cm,迁移率为 0.26 cm²/V s,空穴浓度为 2.07 $\times 10^{17}$ cm⁻³。但 500℃时的薄膜晶粒较大。

5. 生长时间对掺氮 ZnO 导电性能造成了一定程度的影响,生长 60min 薄膜的电阻率比 30min 生长的薄膜低 1—2 个数量级。当生长时间为 60min,衬底温度为 450℃时,薄膜电阻率为 7.67 Ω cm,迁移率为 0.211cm²/Vs,空穴浓度为 3.85 $\times 10^{18}$ cm⁻³。

6. NO 作为 N 源,采用射频源成功地实现了 ZnO p 型掺杂。分析了 Zn 源、N 源流量对 ZnO 薄膜 p 型导电性能也有影响:Zn 源流量和 NO 流量分别 10sccm, 6.5sccm 时,薄膜电阻率为 203 Ω cm,迁移率为 0.0191cm²/Vs,空穴浓度为 1.61 $\times 10^{18}$ cm⁻³;增大 NO 流量至 8sccm,样品导电类型转变成了 n 型。

参考文献

- [1] 新材料在线, www.MaterialsOne.com.
- [2] Yu P, Tang Z.K, Wong G.K.L., et al, 23nd Int. Conf. On the Physics of Semiconductor, World Scientific, Singapore. (1996) 1453.
- [3] Z.K.Tang, G.K.L.Wong, et al, Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystallite thin films, Appl. Phys. Lett., 72 (1998) 3270.
- [4] Robert F., Science, 276 (9) (1999) 895.
- [5] Zhi-Zhen Ye, Jian-Guo Lu, Han-Hong Chen, Preparation and characteristics of p-type ZnO films by DC reactive magnetron sputtering [J]. J.Cryst.Growth, 253 (2003) 258.
- [6] Zhi-Zhen Ye, Fei Zhu-Ge, Jian-Guo Lu, Preparation of p-type ZnO films by Al+N - codoping method [J]. J.Cryst.Growth, 265 (2004) 127.
- [7] Li Y, Tompa GS, Liang S, Gorla C, Lu C, Doyle J. J Vac Sci Techol A 15 (1997) 1663.
- [8] King, S.L.; Boyd, I.W.; Gardeniers, J.G.E Pulsed-laser deposited ZnO for device applications [J]. Appl. Surf. Sci, 96-98 (1996) 811.
- [9] K.Sakurai, M.Kanehiro, K.Nakahara, T.Tanabe, S.Fujita, Effects of oxygen plasma condition on MBE growth of ZnO. J.Cryst Growth, 209 (2000) 522.
- [10] E.M.Kaidashev, H.V.Wenckstem, A.Rahm, H.C.Semmelhack et al, High electron mobility of epitaxial ZnO thin films on c-plane sapphire grown by multistep pulsed-laser deposition Appl.Phys.Lett.82 (2003) 3901.
- [11] J.H.Lee, B.W.Yeo, B.O.Park, Effects of the annealing treatment on electrical and optical properties of ZnO transparent conduction films by ultrasonic spraying pyrolysis Thin Solid Films 457 (2004) 333.
- [12] H.Kim, C.M.Gilmore, J.S.Horwitz, Transparent conducting aluminum-doped zinc oxide thin films for organic light-emitting devicesAppl Phys Lett, 76 (2000) 259.
- [13] K.C.Park, D.Y.Ma, K.H.Kim. The physical properties of Al-doped zinc oxide films prepared by RF magnetron sputtering Thin Solid Films,305 (1997) 201.
- [14] D.M.Bagnall, Y.F.Chen, Z.Zhu, Optically pumped lasing of ZnO at room temperatureAppl Phy Lett,70 (1997) 2230.

- [15] Z.K.Tang, M.Kawasaki, Ultraviolet spontaneous and stimulated emissions from ZnO microcrystallite thin films at room temperature Solid State Com,103 (1997) 459.
- [16] B.J.Jin, S.H.Bae, S.Y.Lee, Effects of native defects on optical and electrical properties of ZnO prepared by pulsed laser deposition Mater Sci Eng B,71(2000)301.
- [17] J.F.Muth, K.M.Kolbas, A.K.Sharma, Excitonic structure and absorption coefficient measurements of ZnO single crystal epitaxial films deposited by pulsed laser deposition J. Appl Phys, 85 (1998) 7884.
- [18] T.Schuler, M.A.Aegerter, Optical, electrical and structural properties of sol gel ZnO:Al coatings Thin Solid Films, 351 (1999)125.
- [19] E.Bonnotte, C.Gorechi, H.Toshiyoshi, J Lightwave Technol, 17 (1999) 35.
- [20] U.Rau, M.Schmidt, Electronic properties of ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂ solar cells — aspects of heterojunction formation Thin Solid Films,387 (2002)141.
- [21] B.S.Sang, K.Dairiki, A.Yamada, M.Konagai, High-Efficiency Amorphous Silicon Solar Cells with ZnO as Front Contact Jpn J Appl Phys, 38 (1999) 4983.
- [22] T.Komaru, S.Shjmizu, M.Kanbe, Optimization of Transparent Conductive Oxide for Improved Resistance to Reactive and/or High Temperature Optoelectronic Device Processing Jpn J Appl Phys, 38 (1999) 5796.
- [23] E.B.Yousfi, B.Weiberger, F.Donsani, Atomic layer deposition of zinc oxide and indium sulfide layers for Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells, Thin Solid Films, 387 (2001)29
- [24] G.L.Tan, J.Wu, X.J.Wu, J Mater Sci Technol,13 (1997) 302.
- [25] D.F.Paraguay, M.M.Yoshida, J.Morales, Influence of Al, In, Cu, Fe and Sn dopants on the response of thin film ZnO gas sensor to ethanol vapour, Thin Solid Films, 373 (2000) 137.
- [26] Y.Ling, C.R.Gorla, S.Ling, J Elec Mater,29 (2002) 69.
- [27] H.Kim, C.M.Gilmore, J.S.Horwitz, Transparent conducting aluminum-doped zinc oxide thin films for organic light-emitting devicesAppl Phys Lett, 76 (2000) 259.
- [28] Z.K.Tang, G.K.L.Wong, P.Yu, Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystallite thin filmsAppl Phys Lett, 72 (1998)3270.
- [29] D.M.Bagnall, Y.F.Chen, Z.Zhu, High temperature excitonic stimulated emission from ZnO epitaxial layersAppl Phys Lett, 73 (1998) 1038.
- [30] S.F.Chichibu, T.Yoshida, T.Onuma, Helicon-wave-excited-plasma sputtering epitaxy of ZnO

- on sapphire (0001) substrates, J.Appl.Phys. 91 (2002) 874.
- [31] Y.Zhang, G.Du, D.Liu, Crystal growth of undoped ZnO films on Si substrates under different sputtering conditions, J.Crystal Growth, 243 (2002) 439.
- [32] 李剑光, 硅基上直流反应磁控溅射沉积优质 ZnO 薄膜及其性能研究半导体学报, 17 (1996) 877.
- [33] 裴志亮, 谭明晖, ZnO: Al 薄膜的组织结构与性能等. 材料研究学报, 14 (2000) 538
- [34] K.K.Kim, J.H.Song, H.J.Jung, The grain size effects on the photoluminescence of ZnO/ α -Al₂O₃ grown by radio-frequency magnetron sputtering, J Appl Phys, 87(7) (2000) 3573.
- [35] P.Nunes, E.Fortunato; R.Martins Influence of the post-treatment on the properties of ZnO thin films, Thin Solid Films, 383 (2001) 277.
- [36] Z.K.Tang, G.K.L.Wong, P.Yu, Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystallite thin films, Appl.Phys.Lett.72 (1998) 3270.
- [37] K.Iwata, P.Fons, A.Yamada, Nitrogen-induced defects in ZnO:N grown on sapphire substrate by gas source MBE, J.Crystal Growth, 209 (2000) 526.
- [38] P.Fons, K.Iwata, S.Niki, A.yamada, Growth of high-quality epitaxial ZnO films on α -Al₂O₃, J.Crystal Growth, 201/202 (1999) 627.
- [39] Y.Chen, D.M.Bagnall, H.Koh, K.Park, Plasma assisted molecular beam epitaxy of ZnO on c-plane sapphire: Growth and characterization, J.Appl.Phys, 84 (1998) 3912.
- [40] D.M.Bagnall, Optically pumped lasing of ZnO at room temperature Appl Phys Lett, 70 (1997) 2230.
- [41] D.M.Bagnall, Y. F. Chen, Z. Zhu, High temperature excitonic stimulated emission from ZnO epitaxial layers, Appl Phys Lett, 73 (1998) 1038.
- [42] S.Choopun, R.D.Vispute, W.Noeh, A.Balsamo, Oxygen pressure-tuned epitaxy and optoelectronic properties of laser-deposited ZnO films on sapphire, Appl.Phys.Lett, 75 (1999) 3947.
- [43] Y.R.Ryu, J.M.Wrobel, H.M.Jeong, P.F.Miceli, Comparative study of textured and epitaxial ZnO films, J.Crystal Growth, 216 (2000) 326.
- [44] M.Joseph, H.Tabata, T.Kawai, p-Type Electrical Conduction in ZnO Thin Films by Ga and N Codoping, Jpn J Appl Phys, 38 (1999) L1205.
- [45] K.Ogata, T.Kawanishi, K.Maejima, Improvements of ZnO Qualities Grown by Metal-Organic

- Vapor Phase Epitaxy Using a Molecular Beam Epitaxy Grown ZnO Layer as a Substrate
*Jpn.J.Appl.Phys.*40 (2001) L657.
- [46] C.R.Gorla, N.M.Emanetoglu,S.Liang, Structural, optical, and surface acoustic wave properties of epitaxial ZnO films grown on (01-12) sapphire by metalorganic chemical vapor deposition *J.Appl.Phys.*85 (1999) 2595.
- [47] Y.Kashiwaba, K.Haga, H.Watanabe, *Phys.Status.Solidi (b)*229 (2002) 921.
- [48] P.Souletie, S.Bethke, B.W.Wessels, *J.Crystal Growth*, 86 (1988) 248.
- [49] J.H.Hu, R.G.Gordon, Textured aluminum-doped zinc oxide thin films from atmospheric pressure chemical-vapor deposition *J Appl Phys*, 71 (1992) 880
- [50] S.Suh, *J Mater Sci Lett*, 18 (1999) 789
- [51] A.Yoshida, *J Elec Spect&Rel Pheno*, 80 (1996) 97
- [52] T.Nagase, T.Oie, J.Sakakibara, A novel approach to prepare zinc oxide films: excimer laser irradiation of sol-gel derived precursor films *Thin Solid Films*, 357 (1999) 151
- [53] K. K. Kim, H. S. Kim, D.-K. Hwang, J. H. Lim, S. J. Park, Realization of p-type ZnO thin films via phosphorus doping and thermal activation of the dopant *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003). 63
- [54] D.C.Look, J.W.Hemsky, J.R.Sizelove, Residual Native Shallow Donor in ZnO *Phys.Rev.Lett.*82,2552(1999) C.G.Van De Walle, Hydrogen as a Cause of Doping in Zinc Oxide *Phys.Rev.Lett.* 85 (2000) 1012
- [55] A.Suzuki, T.Matsushita, N.Wada, Transparent Conducting Al-Doped ZnO Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition *Jpn.J.Appl.Phys.*35 (1996) L56
- [56] M.L.Addonizio, A.Antonaia.G.Cantele, Transport mechanisms of RF sputtered Al-doped ZnO films by H₂ process gas dilution *Thin Solid Films*,349 (1999) 93
- [57] C.G.Van De Walle, Hydrogen as a Cause of Doping in Zinc Oxide *Phys.Rev.Lett.* 85 (2000) 1012
- [58] K.Ip, M.E.Overberg, Y.W.Heo, Hydrogen incorporation and diffusivity in plasma-exposed bulk ZnO *Appl.Phys.Lett.* 82 (2003) 385.
- [59] S.Y.Myong, K.S.Lim, Highly stable and textured hydrogenated ZnO thin films *Appl.Phys.Lett.* 82 (2003) 3026.
- [60] C. H. Park, S. B. Zhang, and S. H. Wei, Origin of p-type doping difficulty in ZnO: The

- impurity perspective Phys. Rev. B 66 (2002) 73202.
- [61] M.Futsuhara, K.Yoshioka, O.Takai, Optical properties of zinc oxynitride thin films, Thin Solid Films, 317 (1998) 322.
- [62] Y.Sato, S.Sato, Preparation and some properties of nitrogen-mixed ZnO thin films Thin Solid Films, 281-282 (1996) 445.
- [63] A.Kamata, H.Mitsubishi, H.Fujita. Origin of the low doping efficiency of nitrogen acceptors in ZnSe grown by metalorganic chemical vapor deposition Appl Phys Lett, 63 (1993) 3353.
- [64] K.Minegishi, Y.Koiwai, Y.Kikuchi, Growth of p-type Zinc Oxide Films by Chemical Vapor Deposition, Jpn J Appl Phys, 36 (1997) L1453.
- [65] J.G.Lu, Z.Z.Ye, L.Wang, Preparation and Properties of N—Doped p—Type ZnO Films by Solid—Source Chemical Vapour Deposition with the c—Axis Parallel to the Substrate Chin Phys Lett, 19 (2002)1494.
- [66] X.L.Guo, H.Tabata, T.Kawai, Pulsed laser reactive deposition of p-type ZnO film enhanced by an electron cyclotron resonance source J.Cryst Growth, 223 (2001) 135.
- [67] X.L.Guo, H.Tabata, T.Kawai, p-Type conduction in transparent semiconductor ZnO thin films induced by electron cyclotron resonance N₂O plasma Optical Materials, 19 (2002) 229.
- [68] Y.R.Ryu, S.Zhu, D.C.Look, Synthesis of p-type ZnO films J. Cryst. Growth, 16 (2000) 330
- [69] Y.R.Ryu, W.J.Kim, H.W.White, Fabrication of homostructural ZnO p—n junctions J. Cryst. Growth, 219 (2000) 419.
- [70] T.Aoki, Y.Hatanaka, D.C.Look. ZnO diode fabricated by excimer-laser doping Appl.Phys.Lett, 76 (2000) 3257.
- [71] T.Yamamoto, H.K.Yoshida, Solution Using a Codoping Method to Unipolarity for the Fabrication of p-Type ZnO Jpn.J.Appl.Phys, 38 (1999) L166.
- [72] M.Joseph, H.Tabata, T.Kawai, p-Type Electrical Conduction in ZnO Thin Films by Ga and N Codoping, Jpn.J.Appl.Phys, 38 (1999) L1205.
- [73] M.Joseph, H.Tabata, H.Sacki, Physica B, 302-303 (2001)140.
- [74] H.Tabata. M.Sacki, S.L.Guo, Physica B, 308-310 (2001) 993.
- [75] T.Aoki, Y.Hatanaka, D.C.Look, ZnO diode fabricated by excimer-laser doping Appl.Phys.Lett, 76 (2000)3257.
- [76] Y.R.Ryu, W.J.Kim, H.W.White, Fabrication of homostructural ZnO p—n junctions

- J.Cryst.Growth, 219 (2000) 419.
- [77] Y.R.Ryu, S.Zhu, D.C.Look, Synthesis of p-type ZnO films J.Cryst.Growth, 216 (2000) 330.
- [78] Y.R.Ryu,T.S.Lee, JH.Leem, et al, Fabrication of homostructural ZnO p-n junctions and ohmic contacts to arsenic-doped p-type ZnO Appl.Phys.Lett, 83 (2003) 4032.
- [79] X.L.Guo,J.H.Choi, H.Tabata, et al, Fabrication and Optoelectronic Properties of a Transparent ZnO Homostructural Light-Emitting Diode. Jnp.J.Appl.Phys, 40 (2001) L177.
- [80] S.Tuzemen, G.Xiong, J. Wilkinson, et al, Production and properties of p-n junctions in reactively sputtered ZnO Physica B 308-310 (2001) 1197.
- [81] K.Nakahara, H.Takasu, P.Fons, et al, Interactions between gallium and nitrogen dopants in ZnO films grown by radical-source molecular-beam epitaxy Appl.Phys.Lett,79,(2001) 4139.
- [82] Z.Z.Ye, J.G.Lu, H.H.Chen, et al, Preparation and characteristics of p-type ZnO films by DC reactive magnetron sputtering J.Cryst.Growth, 253 (2003) 258.
- [83] F. ZhuGe, Z.Z.Ye, L.P.Zhu., et al, Fabrication of homostructural ZnO p-n junctions. in press, (2004).
- [84] A.Kodu, H.Yanagi, K.Ueda, et al, Fabrication of transparent p-n heterojunction thin film diodes based entirely on oxide semiconductors, Appl.Phys.Lett, 75 (1999)2851.
- [85] H.Ohta, K.kawamura, M.Orita, et al, Current injection emission from a transparent p-n junction composed of p-SrCu2O2/n-ZnO, Appl.Phys.Lett, 77 (2000) 475.
- [86] Y.I.Alivov, J.E.Van.Nostrand, D.C.Look, et al, Observation of 430 nm electroluminescence from ZnO/GaN heterojunction light-emitting diodes, Appl.Phys.Lett, 83 (2003) 2943.
- [87] Y.I.Alivov, E.V.Kalinina, A.E.Chrenkov, et al, Fabrication and characterization of n-ZnO/p-AlGaIn heterojunction light-emitting diodes on 6H-SiC substrates, Appl.Phys.Lett, 83 (2003) 4719.
- [88] K.Ip, Y.W.Hoe, D.P.Norton, et al, Zn_{0.9}Mg_{0.1}O/ZnO p-n junctions grown by pulsed-laser deposition, Appl.Phys.Lett, 85 (2004) 1169
- [89] Manasevit H.M, Single crystal gallium arsenide on insulating substrates, Appl.Phys.Lett., 12 (1968) 156.
- [90] 杨树人, 丁墨元, 外延生长技术, 国防工业出版社
- [91] 叶志镇, 姜小波, 袁骏等, 超净硅片表达化学清洗工艺的优化研究, 半导体学报, 17(5) (1996)380.

- [92] Epichem Inc., Product data, 2003.
- [93] Y.F.Chen, H.J.Ko, S.K.Hong, et al, Layer-by-layer growth of ZnO epilayer on Al₂O₃(0001) by using a MgO buffer layer Appl. Phys. Lett 76 (2001) 559.
- [94] R.D.Vispute, V.Talyansky, S.Choopun, et al, Heteroepitaxy of ZnO on GaN and its implications for fabrication of hybrid optoelectronic devicesAppl. Phys. Lett., 73(1998)348.
- [95] Y.T.Zhang, G.T.Du, B.Y. Liu, et al, Effects of ZnO buffer layer thickness on properties of ZnO thin films deposited by low-pressure MOCVD, J. Cryst. Growth, 262 (2005) 456.
- [96] K.Ogata, T.Kawanishi, K.Maejima, et al, Improvements of ZnO Qualities Grown by Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy Using a Molecular Beam Epitaxy Grown ZnO Layer as a Substrate.Jpn. J. Appl. Phys. 40 (2001) L657.
- [97] B. P. Zhang, N. T. Binh, Y. Segawa, Y. Kashiwaba, K. Haga, Photoluminescence study of ZnO nanorods epitaxially grown on sapphire (11-20) substrates, Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 586.
- [98] H.J.Ko, Y.F.Chien, S.K.Hong, D.C.Look, et al, Ga-doped ZnO films grown on GaN templates by plasma-assisted molecular-beam epitaxy [J]. Appl.Phys.Lett., 77 (2000) 3761.
- [99] X.L.Guo, H.Tabata, T.Kawai, p-Type conduction in transparent semiconductor ZnO thin films induced by electron cyclotron resonance N₂O plasma, Opt Mater 19(2002) 229.
- [100] D. C. Look, D. C. Reynolds, C. W. Litton, R. L. Jones, D. B. Eason, and G. Cantwell, Characterization of homoepitaxial *p*-type ZnO grown by molecular beam epitaxy, Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 1830.
- [101] W. E. Carlos, E. R. Glaser, and D. C. Look, Physica B 308–310 (2001) 976.
- [102] N. Y. Garces, N. C. Giles, L. E. Halliburton, G. Cantwell, D. B. Eason, D. C. Reynolds, D. C. Look, Production of nitrogen acceptors in ZnO by thermal annealing, Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 1334.
- [103] Yanfa Yan, S. B. Zhang, Control of doping by impurity chemical potentials: predictions for *p*-Type ZnO, Phys. Rev. Lett. 86 (2001) 5723.

致 谢

本论文是在导师叶志镇教授的悉心指导下完成。在本人的实验和撰写过程中，叶老师渊博的知识，丰富的经验，严谨的科学态度和实事求是的工作作风深深的感染了我，令我终生难忘。在实验过程中始终得到了赵炳辉和朱丽萍老师的指导和帮助。赵老师在设备维修方面丰富的知识，保证了实验的顺利进行。朱老师对我们也给予了极大的支持和鼓励。在此，谨表示学生衷心的感谢和崇高的敬意。

两年多的硕士生活让我深深感受到集体的温暖，徐伟中，吕建国师兄和曾昱嘉同学在实验方面给予了我极大的帮助。还要感谢实验室里每一位同学对我的帮助和鼓励。

感谢审阅本论文以及参与论文答辩的专家教授。

最后感谢我的父母，谢谢他们一直以来对我的支持。

2006 年 3 月

硕士期间发表的论文

1. 江柳, 叶志镇, 徐伟中等, ZnO 基 p-n 结的最新研究进展, 材料科学与工程学报, Vol 22: 93.
2. Weizhong Xu, **Liu Jiang**, Yujia Zeng, et al, Low-temperature MOCVD Growth of ZnO Thin Films by Using a Buffer Layer, Applied Surface Science, accepted.
3. **Liu Jiang**, Zhizhen Ye, Weizhong Xu, et al, Synthesis of Uniformly Distributed Nanocrystalline ZnO Thin Films via MOCVD, Submitted to Journal of Crystal Growth.