

学校编码: 10384  
学号: 19820091152534

分类号 \_\_\_\_\_ 密级 \_\_\_\_\_  
UDC \_\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

**GaN 与蓝宝石衬底上的 ZnO 薄膜生长和性能**  
**Growth and Properties of ZnO films on GaN and sapphire**

吴 雪 峰

指导教师姓名: 詹 华 瀚 副 教 授

专 业 名 称: 凝 聚 态 物 理

论文提交日期: 2012 年 5 月

论文答辩时间: 2012 年 6 月

学位授予日期: 2012 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2012 年 6 月

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

---

## 摘要

近年来,氧化锌(ZnO)成为继氮化镓(GaN)之后,受到广泛研究的宽禁带半导体材料,其在紫外发光二极管器件和激光器等方面有良好的应用前景。高性能的器件取决于高质量的ZnO薄膜材料。所以生长高质量的ZnO单晶薄膜具有重要的意义。

本论文利用分子束外延(MBE)在蓝宝石上生长ZnO薄膜,通过引入单层MgO缓冲层,单层ZnO缓冲层及多层缓冲层,改变生长温度等,探讨提高ZnO薄膜质量的方法。分析MgO缓冲层生长在蓝宝石上的形貌结构特性,发现低温生长MgO缓冲层成六角形状。研究MgO缓冲层厚度对ZnO薄膜质量的影响,发现较薄的MgO缓冲层更有利于ZnO薄膜质量提高。比较同质缓冲层和异质缓冲层对ZnO薄膜质量的影响,发现引入MgO缓冲层的样品有更窄的XRD半高宽和近带边发射半高宽,引入变温缓冲层的样品有更强的光发射强度。考虑上述两种因素,我们采用多层缓冲层对ZnO薄膜做进一步的优化。实验证明ZnO薄膜的结构和光学性质通过优化多层缓冲层可以得到很大的提高,或者提高薄膜生长温度可以获得更好的晶体质量。然而,在低温缓冲层或者简单的结构上生长的ZnO样品常常存在较大的应力。另外,在PL测试上观察到先蓝移后红移的现象。这可能跟Burstein-Moss shift和热效应有关。越大的应力会导致更大的蓝移。这些现象暗示着可以通过高温生长缓冲层获得更高质量的ZnO薄膜。

本论文还探讨了在蓝宝石上以MOCVD方法制备的GaN作为基底来生长ZnO的方法。首先在GaN基底上生长了不同厚度的ZnO,通过RHEED、AFM、XRD、PL等测试,发现厚度为0.3、0.9、4.0nm的ZnO薄膜跟GaN基底是共格生长,形成有原子台阶的平整表面。随着生长时间的增长,当生长厚度达到20nm时,表面开始进行弛豫,形成ZnO的三维生长,类似缓冲层的生长,表面粗糙度有所上升。厚度120nm的ZnO薄膜RHEED图样锐利且明亮、表面平整、晶格有序。厚度为240nm的薄膜,表面开始粗糙化,形成小颗粒的表面。所有样品都是*c*轴择优取向的薄膜。随着时间的生长,晶体的晶格常数发生变化,120nm厚的薄膜晶格常数增大,240nm厚的样品晶格常数又减小,但是晶格常数总体比块体材料小。这和薄膜与基底的压应力及拉应力相关。为了观察光学性质的变化,我们进行了PL测试。实验发现,厚度为120nm的薄膜出现了ZnO的束缚激子紫外发光峰,而在

---

240nm厚的样品中，不仅出现了紫外发光峰，还有一个与缺陷相关的650nm附近的发光峰。XPS的测试可以看出，在Ga<sub>N</sub>基底上生长ZnO初期容易形成Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，并且随着厚度的增长，O容易吸附在薄膜表面，形成富O状态，生长过程中Zn原子和O原子结合，按照化学计量比形成Zn-O键。可以发现在Ga<sub>N</sub>基底上生长120nm ZnO薄膜的时候，其形貌和光学性质都得到比较大的提高，这很可能是因为初期生长薄膜相当于是缓冲层的生长，使得薄膜性质得到进一步的提高。

在Ga<sub>N</sub>基底上先生长不同厚度的ZnO缓冲层(2nm、10nm、20nm)，然后再生长240nm的N掺杂ZnO薄膜，记做Ga<sub>N</sub>/ZnO(2nm)/ZnO:N, Ga<sub>N</sub>/ZnO(10nm)/ ZnO:N和Ga<sub>N</sub>/ZnO(20nm)/ZnO:N, 通过RHEED、AFM、XRD、PL等测试，发现Ga<sub>N</sub>/ZnO(10nm)/ZnO:N生长过程中更容易引入N间隙位，使得表面紧致，平整，引入应力缺陷，使得晶格常数变化最大，光学性质变差。Ga<sub>N</sub>/ZnO(2nm)/ZnO:N的表面比Ga<sub>N</sub>/ZnO(20nm)/ZnO:N平整，但是结构弛豫没有后者好，晶格常数变得较大，光学质量比后者稍差。Ga<sub>N</sub>/ZnO(20nm)/ZnO:N的表面较粗糙但是晶体质量较好，且光学性质也较好。为了继续提高ZnO薄膜的性质，我们通过在两层ZnO薄膜生长中间，引入10s的N、Zn-N共掺和Mg-N共掺等方法来优化样品结构，结果表明薄膜形貌和光学质量都得到了进一步地提高。Ga<sub>N</sub>/ZnO/N<sub>2</sub>/ZnO和Ga<sub>N</sub>/ZnO/Mg-N<sub>2</sub>/ZnO的RHEED衍射条纹锐利、表面平坦、结晶质量良好，但是光学特性不是那么理想。反而是Ga<sub>N</sub>/ZnO/Zn-N<sub>2</sub>/ZnO的RHEED衍射和AFM扫描显示表面很粗糙，而且沿着[1100]方向的晶格常数a变大，GIXRD扫描表明沿着c方向的晶格常数也变大，室温PL谱显示光学质量反而得到较大地提高。为了进一步提高光学质量，我们引入多层N处理。Ga<sub>N</sub>/ZnO/3×[N<sub>2</sub>/ZnO(40nm)]样品三次引入N处理，使得样品受N影响的程度增大，表面粗化，光学质量比引入一次N的样品稍好。而引入2次N处理的Ga<sub>N</sub>/ZnO/2×[N<sub>2</sub>/ZnO(60nm)]样品，虽然表面粗糙，晶格常数变大最明显，N间隙的影响比引入3次N处理的样品还明显。但是这个样品的光学性质得到最大的提高，样品表面粗糙，结构晶格常数最大，反而光学质量变好。这可能与N的固浓度和形成的能级深度有关，具体的发光机制有待进一步的研究。

**关键词：**MBE；ZnO 缓冲层；Ga<sub>N</sub> 衬底

---

## Abstract

Recently, new wide band-gap semiconductor material zinc oxide (ZnO), which is a promising material for ultraviolet (UV) light emitting diodes (LEDs) and laser devices, has been extensively studied after gallium nitride (GaN). The high-performance devices depend on the quality of ZnO thin film. Therefore, the growth of high-quality ZnO film is of great significance.

To improve the crystal quality of epitaxial ZnO thin film on sapphire, in the growth by molecular beam epitaxy (MBE), the buffer structure of single-layer MgO or ZnO, and multilayer are employed in addition to optimizing the substrate temperature and other growth conditions. The morphological analysis of the MgO buffer layer grown on sapphire revealed that the surface of low-temperature grown MgO buffer layer was featured in hexagonal structure. The investigation of the relationship between the MgO buffer layer thickness and the quality of ZnO thin films showed that a thinner MgO buffer layer was more conducive to improve the quality of the ZnO thin films. The comparison of influence of the homogenous buffer layer with that of heterostructure buffer layer on the quality of ZnO thin films indicated that the samples with MgO buffer layer had smaller XRD FWHM and near band edge emission FWHM. Furthermore, the adoption of variable temperature buffer layer enhanced the light emission intensity. Both factors were considered in further optimization of multiple buffer layer on ZnO thin films. Experiments showed that the structure and optical properties of ZnO thin films was greatly improved by optimizing the multilayer, or a better crystal quality of ZnO thin film was achieved through a higher substrate temperature. However, the growth of ZnO samples with low temperature buffer layer or a simple structure often introduces bigger stress. In addition, a phenomenon of first red-shift then blue-shift was observed in the PL measurement. This may be associated with the Burstein-Moss shift and thermal effects. A greater stress will result in a greater blue shift. These suggest that the quality of ZnO thin films can be improved by the employment of high temperature buffer layers.

---

Different thickness of ZnO films were grown on n-type GaN substrates and measured by RHEED, AFM, XRD, PL and so on. When the thickness of ZnO thin films on GaN substrate was 0.3nm, 0.9nm and 4nm, then atomic steps were formed on the surface, indicating the coherent growth on the GaN substrate. As thickness grows to the 20nm, the surface roughened and the growth transformed into three-dimensional style, which was similar to the buffer layer growth. RHEED patterns of ZnO thin films of 120nm were sharp and bright, indicating the surface was smooth and well arranged. ZnO film with the thickness of 240nm had a rough surface, and many small particles were distributed on the surface. All samples were *c*-axis preferred orientation film. We found that lattice constant of ZnO film with the thickness of 120nm increased, the 240nm one decreased, smaller than that of the bulk material. This was also related to the compressive stress and tensile stress between the film and the substrate. We carried out the PL measurement to observe the changes in optical properties. PL of ZnO film with the thickness of 120nm had a UV emission peak related to bound exciton. On the other hand, PL of ZnO film with the thickness of 240nm had not only UV emission peak but also a defect related peak around 650nm. XPS results shown that Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> easily formed in the interface between GaN substrate and ZnO films, and with the growth of the thickness, O atoms were easily adsorbed on the surface of the film, then formed O-rich state on the surface, and Zn atoms and O atoms bonded in accordance with the stoichiometry. The morphology and optical properties of ZnO film with the thickness of 120nm grown on GaN substrate had a relatively large increase, which may be attributed to the initial growth of thin films equivalent to the buffer layer growth, making the film properties further raised.

Different thickness of ZnO buffer layer (2nm, 10nm, 20nm) were grown on GaN substrates, and then overgrown N-doped ZnO thin films with the thickness of 240nm, denoted as GaN/ZnO(2nm)/ZnO: N, GaN/ZnO(10nm)/ZnO: N and GaN/ZnO(20nm)/ZnO: N. Through the measurements of RHEED, AFM, XRD and PL, we found that N atoms tended to be a gap digit along with the growth process of GaN/ZnO(10nm)/ZnO:N, which made the surface tight and smooth, but stress defects were inducted,

---

then the lattice constant changes most and optical properties fell. The surface of GaN/ZnO(2nm)/ZnO: N is smoother than that of GaN/ZnO(20nm)/ZnO: N, but the lattice constant became larger and the optical quality slightly worse than the latter. GaN/ZnO(20nm)/ZnO: N had a rough surface, but got a preferable crystal quality and optical properties. N concentration measurement and the measurement of electrical properties will do in the future work.

In order to improve the properties of the ZnO thin films, we introduce nitridation, Zn-N admixture and Mg-N admixture for 10 seconds in the middle of the two layers of ZnO thin film growth, and the results in the morphology and optical quality had been further improved. RHEED patterns of GaN/ZnO/N<sub>2</sub>/ZnO and GaN/ZnO/Mg-N<sub>2</sub>/ZnO is sharp, and they all had flat surfaces and good crystalline quality, though optical qualities were not so ideal. RHEED diffraction and AFM scans of GaN/ZnO/Zn-N<sub>2</sub>/ZnO indicated its surface was very rough, and the lattice constant “*a*” and “*c*” became larger. However the room temperature PL spectra shown that the optical quality was greatly improved. To further enhance the optical quality, we had introduced the multi-layer N treatments. GaN/ZnO/3×[N<sub>2</sub>/ZnO(40nm)] had rough surface with the increasing of N introduction and the optical quality was improved. While the surface of GaN/ZnO/2×[N<sub>2</sub>/ZnO(60nm)] got rougher and the lattice constant was largest, the largest increase of the optical properties of this sample. This may be related to the solid concentration of N and the formation of the energy levels of depth. The further study of specific mechanism of light-emitting is needed.

**Key words:** MBE; ZnO buffer layer; GaN substrates



# 目 录

<b>第一章 绪论</b> .....	<b>1</b>
1.1 引言 .....	1
1.2 ZnO 的晶体结构 .....	1
1.3 ZnO 的光学性质 .....	2
1.4 ZnO 的掺杂性质 .....	3
1.4.1 ZnO 的 <i>n</i> 型掺杂 .....	3
1.4.2 ZnO 的 <i>p</i> 型掺杂 .....	4
1.5 ZnO 材料的应用 .....	4
1.6 本文的主要工作 .....	5
参考文献 .....	6
<b>第二章 实验技术和表征方法</b> .....	<b>10</b>
2.1 引言 .....	10
2.2 薄膜制备技术 .....	10
2.2.1 分子束外延生长 .....	10
2.2.2 金属有机物气相外延 .....	13
2.3 薄膜表征技术 .....	15
2.3.1 反射高能电子衍射 .....	15
2.3.2 X 射线衍射 .....	16
2.3.3 原子力显微镜 .....	20
2.3.4 光致发光谱 .....	21
2.3.5 X 射线光电子能谱 .....	21
参考文献 .....	24
<b>第三章 蓝宝石衬底上 ZnO 薄膜的生长和性能</b> .....	<b>25</b>
3.1 引言 .....	25
3.2 MgO 缓冲层 .....	25
3.3 MgO 缓冲层厚度对 ZnO 薄膜质量的影响 .....	27
3.4 不同缓冲层对 ZnO 薄膜质量的影响 .....	28
3.5 多层缓冲层对 ZnO 薄膜质量的影响 .....	31
3.6 小结 .....	36
参考文献 .....	37
<b>第四章 GaN 基底上 ZnO 薄膜的生长和性能</b> .....	<b>41</b>
4.1 引言 .....	41
4.2 GaN 上不同厚度的 ZnO 薄膜 .....	41
4.2.1 样品制备 .....	41
4.2.2 样品表征 .....	42

---

4.2.3 小结 .....	46
<b>4.3 不同厚度 ZnO 缓冲层对 ZnO: N 薄膜的影响 .....</b>	<b>47</b>
4.3.1 样品制备 .....	47
4.3.2 样品表征 .....	48
4.3.3 小结 .....	52
<b>4.4 不同中间层处理对 ZnO 薄膜的影响 .....</b>	<b>52</b>
4.4.1 样品制备 .....	52
4.4.2 样品表征 .....	53
4.4.3 小结 .....	56
<b>4.5 多层 N 处理对 ZnO 薄膜的影响 .....</b>	<b>57</b>
4.5.1 样品制备 .....	57
4.5.2 样品表征 .....	57
4.5.3 小结 .....	60
<b>参考文献 .....</b>	<b>61</b>
<b>第五章 总结与展望 .....</b>	<b>63</b>
<b>硕士期间发表的论文 .....</b>	<b>66</b>
<b>致 谢 .....</b>	<b>67</b>

---

## Contents

<b>1.Introduction.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 About zinc oxide.....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 Crystal structure of ZnO .....</b>	<b>1</b>
<b>1.3 Optical properties of ZnO .....</b>	<b>2</b>
<b>1.4 Properties of doping ZnO .....</b>	<b>3</b>
1.4.1 n-type doping of ZnO.....	3
1.4.2 p-type doping of ZnO.....	4
<b>1.5 Applications of ZnO .....</b>	<b>4</b>
<b>1.6 Contents of the paper .....</b>	<b>5</b>
<b>References .....</b>	<b>5</b>
<b>2.The growth and characterization methods .....</b>	<b>10</b>
<b>2.1 Quotes .....</b>	<b>10</b>
<b>2.2 Growth methods of film .....</b>	<b>10</b>
2.2.1 Molecular beam epitaxy (MBE) .....	10
2.2.2 Metal organic vapor phase epitaxy(MOVPE).....	13
<b>2.3 Methods of characterization .....</b>	<b>15</b>
2.3.1 Rheed reflection high-energy electron diffraction(RHEED).....	15
2.3.2 X-ray diffraction(XRD) .....	16
2.3.3 Atomic force microscope(AFM).....	20
2.3.4 Photoluminescence(PL) .....	21
2.3.5 X-ray photoelectron spectrometry (XPS) .....	21
<b>References .....</b>	<b>23</b>
<b>3.Growth and properties of ZnO films on sapphire.....</b>	<b>25</b>
<b>3.1 Introduction .....</b>	<b>25</b>
<b>3.2 MgO buffer layers .....</b>	<b>25</b>
<b>3.3 Influence of thickness of MgO buffer layer.....</b>	<b>27</b>
<b>3.4 Influence of different buffer layer.....</b>	<b>28</b>
<b>3.5 Influence of multi-buffer layer .....</b>	<b>31</b>
<b>3.6 Conclusion .....</b>	<b>36</b>
<b>References .....</b>	<b>37</b>
<b>4.Growth and properties research of ZnO films on GaN substrate ..</b>	<b>41</b>
<b>4.1 Introdcution .....</b>	<b>41</b>
<b>4.2 Different thickness of ZnO on GaN .....</b>	<b>41</b>
4.2.1 Preparations.....	41
4.2.2 Characterizations.....	42

---

4.2.3 Summary .....	46
<b>4.3 Influence of different ZnO buffer layer to ZnO: N .....</b>	<b>47</b>
4.3.1 Preparations.....	47
4.3.2 Characterizations.....	48
4.3.3 Summary .....	52
<b>4.4 Influence of different middle tier .....</b>	<b>52</b>
4.4.1 Preparations.....	52
4.4.2 Characterizations.....	53
4.4.3 Summary .....	56
<b>4.5 Influence of multi-nitriding treatments .....</b>	<b>57</b>
4.5.1 Preparations.....	57
4.5.2 Characterizations.....	57
4.5.3 Summary .....	60
<b>References .....</b>	<b>61</b>
<b>5.Summary and prospect .....</b>	<b>63</b>
<b>List of publications.....</b>	<b>66</b>
<b>Acknowledgements .....</b>	<b>67</b>

## 第一章 绪论

### 1.1 引言

近年来,宽禁带半导体材料及其相关的短波长发光器件等受到越来越多的关注和研究。碳化硅(SiC)、氮化镓(GaN)、氧化锌(ZnO)和铝镓氮(AlGaN)等宽禁带半导体材料展现出一系列让传统半导体材料望尘莫及的优点,它们卓越的高温性能,良好的导热性能,高的抗电压击穿能力及载流子饱和漂移速度等使其在微波器件、高频器件和光电器件等应用领域有很好的发展前景。氧化锌(ZnO)是一种II-VI族宽禁带直接带隙光电半导体材料,晶体结构及晶格常数与GaN非常接近,在室温下禁带宽度约为3.37eV。由于它的激子束缚能高达60meV,激子复合可以在室温下稳定存在,可以实现室温或更高温度下高效的激子受激发射,且激射阈值比较低,因此在短波激光器<sup>[1]</sup>、太阳能电池<sup>[2]</sup>、短波发光二极管(LEDs)<sup>[3]</sup>、场发射显示器<sup>[4]</sup>等方面有着广泛的应用前景。

### 1.2 ZnO 的晶体结构

ZnO晶体属于六方晶系6mm点群,空间群为以 $C_{6v}^4=P6_3mc$ ,为直接带隙半导体材料。一般而言,二元II-VI族化合物半导体通常具有六方纤锌矿型(Wurtzite)或立方闪锌矿型(Zincblende)晶体结构<sup>[5]</sup>。氧化锌有六方纤锌矿(B4)、立方闪锌矿(B3)和四方岩盐结构(B1)三种晶体结构,如图1.1所示。在自然条件下,ZnO热力学稳定相是六方纤锌矿型的晶体结构。室温下,当压强达到9GPa左右时,ZnO将从六方纤锌矿结构转变为四方岩盐矿结构<sup>[6]</sup>。另外,在立方晶体结构的衬底上还可以制得亚稳态的立方闪锌矿型晶体结构的ZnO<sup>[7]</sup>。六方纤锌矿结构的ZnO中4个Zn原子与4个O原子形成一个正四面体结构,配位数为4:4,对应的是 $sp^3$ 化学键。这种四面体配位模式导致了ZnO具有非中心对称的结构,因而具有压电与热电特性。ZnO属于六方晶系的双层密堆,其原胞按照AaBbAaBb式排布。纤锌矿ZnO六方纤锌矿结构的晶格常数为 $a=0.3249\text{nm}$ , $c=0.52056\text{nm}$ , $c/a=1.602$ <sup>[8]</sup>。在Zn-O四面体结构中其他三个方向上的原子间距约为0.198nm,而沿c轴方向上Zn原子与O原子间的间距约为0.196nm,比其他三个方向要小一些。Zn原子在c

轴方向上的分布不对称,其分布偏向于从O晶面指向Zn晶面,即Zn极化面,(0001)面;远离Zn晶面指向O晶面,即O极化面,(000 $\bar{1}$ )面。因此,产生了一个极性c轴,使得ZnO薄膜具有c轴择优生长特性。然而,ZnO薄膜是否能够c轴择优生长,关键看薄膜和衬底的晶格是否匹配。如果衬底表面原子间距和面间距都与ZnO的原子间距和面间距相近,ZnO薄膜的微晶取向较好。

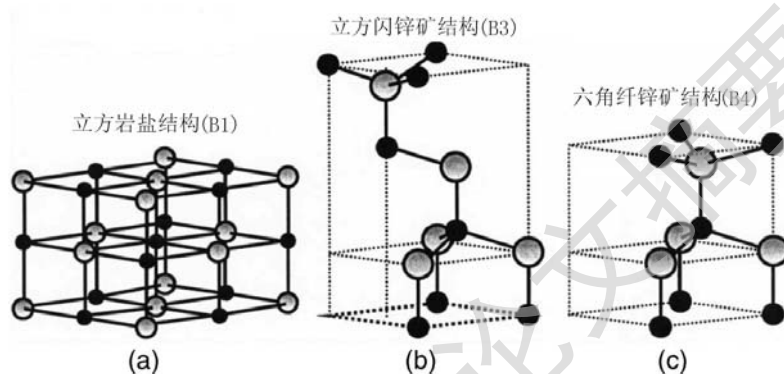


图1.1 氧化锌的三种结构示意图: (a)岩盐结构; (b)闪锌矿结构; (c)纤锌矿结构<sup>[9]</sup>

### 1.3 ZnO 的光学性质

由于室温下ZnO的禁带宽度为3.37eV,其发射波长相当于近紫外光波长(368nm),这在理论上说明ZnO在紫外光或蓝光发射的光电器件上面存在巨大的应用潜力。再加上其较高的激子结合能(高达60meV),使ZnO的激子容易被电离化,具有显著的低阈值激发机制,更适合于在高温环境下发光。因此,近年来世界各国的研究工作者都对ZnO薄膜的发光特性表现出浓厚的兴趣。Silva等<sup>[10]</sup>发现ZnO薄膜的紫外光发光强度与薄膜的结晶度紧密相关,随结晶度的增加而增加,而结晶度的大小又与薄膜生长工艺紧密相关。S.H. Bae等<sup>[11]</sup>于2000年利用PLD法在蓝宝石衬底上生长了ZnO薄膜,研究发现薄膜能发射宽带黄-绿色光。Minami等<sup>[12]</sup>利用磁控溅射方法在不同的基片和不同的沉积温度下生长了ZnO薄膜,并对薄膜的光致发光(PL)特性进行了实验研究。研究发现薄膜沉积的条件不同,薄膜的结晶程度就不一样,其发光光谱和发光强度也不同。

对于ZnO材料的发光机制,随着研究的深入,基本存在以下三种观点:一是自由激子发射,原子对电子的束缚能不高,电子比较容易由导带跃迁到价带而发

射波长相当于近紫外光波长的光波。研究表明ZnO中的近紫外发光不仅是由于电子从导带到价带的跃迁,也有可能是由于电子从导带中的次能谷到杂质或缺陷能级的跃迁。二是由激子复合引起的发光。研究发现ZnO不仅能发射近紫外光和蓝光还可以实现多种谱带的光发射,发射黄光、红光等。这可能是激子复合引起的发光,包括自由激子复合发光、束缚激子发光、双激子发光等,具体的发光机理目前还存在较多的争议<sup>[13][14]</sup>。三是缺陷发光,一般认为510nm左右的绿光发射是由缺陷引起的。ZnO中的缺陷包括锌空位( $V_{Zn}$ )、氧空位( $V_O$ )、锌间隙( $Zn_i$ )、氧间隙( $O_i$ )等,缺陷发光可能是由于电子从 $V_O$ 形成的施主能级跃迁到 $V_{Zn}$ 形成的受主能级,从缺陷能级到价带的跃迁或者从导带底到缺陷能级的跃迁以及从导带底到受主能级和施主能级价带顶的跃迁。

## 1.4 ZnO 的掺杂性质

### 1.4.1 ZnO 的 $n$ 型掺杂

半导体的 $n$ 型和 $p$ 型掺杂是制备同质 $p-n$ 结的前提工艺。通常的观点认为,ZnO中Zn和O的化学计量比大于1,存在着锌间隙( $Zn_i$ )和氧空位( $V_O$ )等施主型本征点缺陷,这被认为是引起本征ZnO具有 $n$ 型导电的主要原因。从机理上讲, $n$ 型ZnO薄膜可以由缺陷或掺杂两种方法获得。ZnO薄膜中的 $V_O$ 和 $Zn_i$ 原子等缺陷,会在ZnO禁带中引入浅施主能级,使ZnO薄膜呈 $n$ 型,但是这种因缺陷产生的载流子并不稳定。通过掺杂可以改变 $n$ 型ZnO薄膜的导电性能。可以利用III族元素Al、Ga和In来替位Zn原子,或者以第VII元素Cl、I替位O原子得到 $n$ 型导电<sup>[16]</sup>。已有多组研究组通过掺杂Al、Ga、In制备出了高质量高电导率的 $n$ 型ZnO薄膜。Myong等人采用光辅助的MOCVD方法生长了Al掺杂的ZnO薄膜<sup>[17]</sup>。Ataev等人制备了Ga掺杂的ZnO薄膜,其电阻率更是低至 $1.2 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ <sup>[18]</sup>。Ko等人采用等离子辅助的MBE技术,以GaN为模板,成功的制备了Ga掺杂的ZnO薄膜<sup>[19]</sup>。目前,掺杂所得的 $n$ 型ZnO薄膜已经成功地应用到各种器件上,例如LED中的 $n$ 型材料,光伏器件的透明导电材料等。

### 1.4.2 ZnO 的 *p* 型掺杂

同许多其他的宽带隙半导体材料(GaN、ZnS)一样, ZnO的*n*型掺杂很容易, *p*型掺杂却难以实现。造成*p*型ZnO材料难实现的原因大概分为两方面:一方面是补偿缺陷。补偿缺陷的来源有人认为是ZnO材料的本征施主缺陷 $V_o$ 和 $Zn_i$ , 因为它们在富氧和富锌条件的形成能都很低, 相对受主缺陷 $V_{zn}$ 和 $O_i$ 更容易存在于ZnO材料中。还有人认为在ZnO生长过程中人为引入的H在ZnO中很容易形成浅施主(离化能约为30meV)<sup>[20], [21], [22]</sup>。因为无论用什么样的生长方法中H总是无法避免的, 并且由于H迁移率很高, 因此很容易使大量的H扩散到ZnO中去。而这些施主缺陷的存在, 能够补偿人为掺杂的受主。另一面是受主掺杂物在ZnO中的固溶度比较低<sup>[23]</sup>, 且所形成的受主能级都比较深, 室温下的离化效率较低。以上两方面的原因导致了ZnO的*p*型掺杂的难题到目前还没有得到有效的解决。

当前, 在许多理论分析和实验研究中, 主要通过以下几个途径来实现*p*型ZnO: (1) 替换Zn进行施主掺杂, 主要掺杂元素为IA族元素(H、Li、Na、K等)<sup>[24]</sup>; (2) 替换O进行受主掺杂, 主要掺杂元素为VA族元素(N、P、As、Sb等)。N被大多数人认为是最合适的受主掺杂元素。因此, 对于V族元素为受主源进行掺杂, N元素是首当其冲的。N<sub>2</sub>和NO<sub>2</sub>经常被大家用来作为N元素的掺杂源, 除此之外还有NH<sub>3</sub>、NO和N<sub>2</sub>O等。K. Iwata等利用分子束外延生长(MBE)技术制备ZnO, 用O<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>对其进行*p*型掺杂, N的掺杂浓度很高, 但结果显示掺杂效果并不理想, ZnO薄膜并没有实现转型<sup>[25]</sup>。Look等同样用MBE技术制备ZnO薄膜, 但他们是使用射频来离化N<sub>2</sub>生成等离子气源来掺杂的, N的掺杂浓度同样高达 $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , 实验结果显示, ZnO薄膜实现了*p*型转变<sup>[26]</sup>。(3) 为形成稳定的IIIA-VA团簇结构, 实行IIIA族元素和VA元素共掺杂。但是, 共掺杂本身也有一定的缺点, 主要是其引入的大量施主杂质, 会对受主产生补偿作用。Joseph等采用PLD技术制备了Ga-N掺杂的ZnO薄膜, 得到了*p*型导电<sup>[27]</sup>。Chen等通过直流反应溅射方法, 以Zn-In合金为靶材制备了N-In共掺杂的*p*型ZnO薄膜<sup>[28]</sup>。

## 1.5 ZnO 材料的应用

ZnO薄膜具有良好的透明导电性、压电性、光电性、气敏性和压敏性。由于



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库