

# 金属有机源化学气相沉积法生长氧化锌薄膜中氢气的的作用及其机理\*

朱顺明 顾然 黄时敏 姚峥嵘 张阳 陈斌 毛昊源 顾书林†  
叶建东 郑有焘

(南京大学电子科学与工程学院, 南京 210046)

(2013年12月18日收到; 2014年2月23日收到修改稿)

本文重点探讨了金属有机源化学气相沉积生长 ZnO 薄膜中氢气的的作用与机理. 研究表明氢气对 ZnO 薄膜的结构与性质具有重要的影响. 当采用叔丁醇为氧源时, 氢气对 ZnO 薄膜的晶体质量, 表面结构和发光性质主要产生负面的影响, 同时发现氢气的加入有助于抑制碳的沾污. 而当采用笑气为氧源时, 测量显示表面变光滑, 晶体质量得到提高, 发光强度也得到提升. 氢气在笑气作为氧源生长 ZnO 的过程中基本起到了正面的作用. 论文最后从氢气降低生长表面能量, 提高表面原子迁移能力但存在表面腐蚀作用的方向以上结果给予了较好的解释. 研究显示 MOCVD 生长高质量 ZnO 薄膜中氢气的优化具有特别重要的意义.

**关键词:** 金属有机源化学气相沉积外延生长, 氧化锌, 不同氧源, 氢气影响

**PACS:** 81.15.Gh, 68.37.Ps, 78.55.Et

**DOI:** 10.7498/aps.63.118103

## 1 引言

ZnO 作为一种直接带隙的宽禁带半导体, 具有优越的光电性能和很高的激子束缚能, 是未来发展高性能光电器件特别是激光器件的优选材料<sup>[1]</sup>. 尽管人们在 ZnO 的材料与器件研究方面均取得了较大的进展<sup>[2,3]</sup>, 但实现 ZnO 基光电器件应用的关键技术——如何制备出优质的 p 型 ZnO 薄膜依然存在诸多困难, 进展缓慢<sup>[4]</sup>. 大量相关的理论计算<sup>[5,6]</sup>和实验研究<sup>[7]</sup>为制备工作提供了强大的理论支持和实验基础, 并其中主要问题在于氧化锌中 p 型掺杂剂具有较高的形成能, 而各类本征施主缺陷和杂质又具有较低的形成能, p 型掺杂伴随形成的杂质缺陷往往作为施主, 对受主掺杂产生高度的自补偿行为, 从而导致较差的薄膜质量和较低的有效掺杂效率<sup>[8-10]</sup>.

通常人们对各类本征缺陷的控制主要通过采

取优化外延生长技术和采用合适的衬底材料就可以实现, 但对薄膜生长过程中的本征杂质的控制则相对困难. MOCVD 生长时采用的 MO 源中的碳氢基团的大量存在, 导致 MOCVD 生长半导体薄膜的一个重要问题, 即碳和氢的掺杂问题, 特别是对于在较低的生长温度下生长的薄膜. 事实上, 对于大多数半导体材料 (ZnO, GaN 等) 而言, 氢也被认为是一种普遍存在的杂质, 研究发现处于间隙位的氢原子表现为浅施主, 并认为是导致本征 ZnO 表现为 n 型导电的主要来源之一<sup>[11]</sup>. 而在 GaAs 薄膜的外延生长中, 由于人们通常采用较低的生长温度, 碳的沾污也曾经是 MOCVD 生长 GaAs 薄膜中的重要问题. 因此人们之所以在 GaAs 和 GaN 的外延生长中采用氢气作为反应的载气, 其原因之一正是由于人们认为氢气分子或原子有利于促进含碳基团从生长表面的脱附的增强作用, 从而有利于大幅度的降低薄膜中碳杂质的含量<sup>[12]</sup>.

正是由于人们发现氢气可以有效的消除金属

\* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2011CB302003)、国家自然科学基金 (批准号: 60990312, 61025020, 61274058)、江苏省自然科学基金 (批准号: BK2011437) 和江苏高校优势学科建设工程资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: slgu@nju.edu.cn

有机源中的碳氢基团, 减少碳团簇对化合物半导体薄膜的沾污, 因此氢气已经广泛应用于半导体薄膜特别是 III-V 族化合物半导体的外延生长中. 例如生长时人们发现通入  $H_2$  的样品在未进行高温退火前表面就光亮透明, 而未通入  $H_2$  的样品表面明显发黑, 这就是有机源中碳的沉积所造成的. 但是氢原子的存在也对表面有着不可忽视的腐蚀作用 [13,14]. 对 ZnO 薄膜而言, 由于氢原子在高温条件下存在强烈的腐蚀作用, 薄膜的表面形貌会受到很大的影响, 有时甚至会导致 ZnO 薄膜被完全腐蚀. 因此与一般化合物半导体不同, 在 ZnO 薄膜的外延生长中氢气将可能具有正反两个方面的作用和影响 [15,16].

在分子束外延生长中, 人们也发现原子氢有助于实现高质量的低温外延, 其中最主要的原因在于生长表面大量存在的氧表面悬挂键易与氢原子键合, 这样的氢原子表面终端有利于降低系统的表面能量 [17], 提高原子的表面迁移能力, 较易得到较为光滑的生长表面, 从而对 ZnO 薄膜的生长产生正面的影响 [18,19]. 但与此同时, 过多的氢原子的覆盖和表面能量的下降, 也将导致氧原子脱附的显著增强, 从而也将对 ZnO 薄膜的腐蚀作用增强. 一般而言, 对 ZnO 薄膜的光学性质而言, 适度的氢原子的腐蚀作用将会导致非辐射中心的减少, 从而可以改善薄膜的发光性能, 提高带边光致发光的强度, 但过度的腐蚀作用将导致相反的影响, 从而对薄膜的结构和性质产生不利的作用 [20].

但在 ZnO 薄膜的 MOCVD 生长中, 氢气由于被认为会与 ZnO 生长表面发生强烈的反应, 并导致 ZnO 的强烈分解, 而被认为是不适合作为 ZnO 薄膜外延生长中的载气. 但如果选取在相对较低的温度条件下进行 ZnO 薄膜的生长, 氢的腐蚀作用则相对较弱, 而低温生长条件极易导致的碳的沾污也会由于氢原子对碳基团的脱附作用得到有效的控制. 当然, 在相对低温的生长条件下, 如何提高表面原子的扩散系数和迁移长度对生长高质量的 ZnO 薄膜将至关重要. 在以前的生长实验中, 我们发现 ZnO 薄膜生长过程中加入适量的氢气确实对 ZnO 薄膜质量的改进提高以及碳杂质的抑制作用均有明显的效果, 但对 ZnO 薄膜生长中氢气的作用行为和机理还所知较少. 一般而言, 在 MOCVD 生长 ZnO 薄膜的过程中, 实际的生长表面正反这两种作用将会同时存在, 而选择不同的反应氧源时, 这两种作用的程度将不尽相同, 从而对生长薄膜材料的结构与性质的作用产生不同的影响. 因此, 如何

在生长中实现氢气和氢原子作用的优化控制对生长高质量的 ZnO 薄膜材料具有重要的意义.

基于此, 本文开展了 MOCVD 生长过程中  $H_2$  的加入对采用叔丁醇和笑气 ( $N_2O$ ) 这两种不同氧源制备的 ZnO 薄膜的结构和性质影响的研究, 研究分析了  $H_2$  对 ZnO 薄膜中的碳杂质的影响, 探讨了不同的氧源与  $H_2$  之间的相互作用规律 [21,22].

## 2 实验方法

本文研究中所用的 ZnO 薄膜材料均利用实验室自行研制的具有喷淋进气结构的 MOCVD 生长技术在蓝宝石衬底上生长, 有关该 MOCVD 设备的结构和相关细节请参考文献 [23]. 实验中采用 *c* 面蓝宝石 ( $Al_2O_3$ ) 为衬底, 该衬底先用丙酮和乙醇超声清除表面的有机污染物, 后经去离子水冲洗, 再用高纯氮气吹干放入生长腔体. 生长过程中, 采用二甲基锌为锌源, 相对于二乙基锌, 它具有较低的分解温度, 更适合于作为 ZnO 的反应气源. 为避免过于强烈的气相预反应, 实验中我们分别采用  $N_2O$  和叔丁醇为氧源, 这两种氧源是目前制备高质量 ZnO 薄膜的主要气源, 分别应用于高温 (高质量外延) 和低温 (缓冲层生长) 生长阶段. 考虑到类似的生长温度有利于开展本项比较研究, 而先期的生长实验也已表明叔丁醇并不适合于高温 (大于  $500\text{ }^\circ\text{C}$ ) 的生长, 因此我们将生长温度统一固定在  $470\text{ }^\circ\text{C}$ . 但由于  $N_2O$  在低温极难分解, 故采用  $N_2O$  为氧源时我们采用了等离子体技术以实现低温下充足氧原子的提供. 在先前的生长实验中我们发现如果没有采用等离子体的离化技术, 二甲基锌与  $N_2O$  之间不会发生任何反应, 衬底表面没有任何生长迹象可以被观察到.

采用叔丁醇为氧源的样品生长时其携带载气的流量为  $20\text{ sccm}$ , 而采用  $N_2O$  为氧源的样品生长时  $N_2O$  的流量为  $2000\text{ sccm}$ , ZnO 薄膜的生长时间为  $30\text{ min}$ . 生长中通入氢气的量分别为  $0\text{ sccm}$  和  $100\text{ sccm}$ , 叔丁醇为氧源时对应的样品编号为 A1 和 A2,  $N_2O$  为氧源时对应的样品编号为 B1 和 B2. 生长结束后, 继续对低温生长的缓冲层样品在  $N_2$  和  $N_2O$  的混合气氛中进行  $850\text{ }^\circ\text{C}$  的原位高温热处理, 以改善生长薄膜表面形貌和结构与性质, 退火时间均为  $5\text{ min}$  [24].

采用高分辨率的 X 射线衍射仪 (HRXRD, Philips X'pert Pro diffractometer) 来测量生长的 ZnO 薄膜的结构性质, 射线源为 Cu 靶  $K\alpha_2$  射线,

波长约 0.15405 nm. Digital Instrument 公司生产的 Nanoscope IIIa 型原子力显微镜 (AFM) 被用来测量样品薄膜的表面形貌, 其扫描范围为  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ . 样品的光学性质采用室温光致发光光谱 (PL) 来测量, 其激发光源为 He-Cd 激光器, 波长为 325 nm, 波长分辨率为 0.2 nm. 采用背散射配置的拉曼光谱 (JOBIN YVON HR800 UV Raman 系统) 来表征所有样品的晶格振动性质和薄膜中碳的沾污情况, 其激发波长为 514.5 nm.

### 3 实验结果与讨论

图 1 显示两种不同氧源下生长的 ZnO 薄膜的 AFM 表面形貌图像. 从图中可以发现, 对叔丁醇为氧源的 A 系列样品, 由于氢气的加入, 薄膜表面出现了一些六角形的腐蚀坑, 腐蚀坑密度较无  $\text{H}_2$  的情形高一个量级 (约  $10^8/\text{cm}^2$ ), 腐蚀坑之间也逐渐连接到一起, 并导致较小的 ZnO 颗粒, 同时薄膜的表面粗糙度显著增加. 这表明在叔丁醇为氧源的 A 系列样品中, 氢气并没有导致生长表面原子迁移能力的增加. 对  $\text{N}_2\text{O}$  为氧源的 B 系列样品, 明显可以看出 ZnO 的颗粒较未加氢气的情形减小很多, 这可能是由于氢气的加入导致离化的  $\text{N}_2\text{O}$  与锌源之间较强的反应活性所导致, 而未加入氢气的样品则显示出较大的颗粒. 但是, 可能是由于氢气所导致的薄膜表面能量的降低的缘故, B2 样品较 B1 样品具有较小的表面粗糙度, 显示对  $\text{N}_2\text{O}$  为氧源的 B 系列样品,  $\text{H}_2$  的加入有利于获得光滑平整的生长表面 [25].

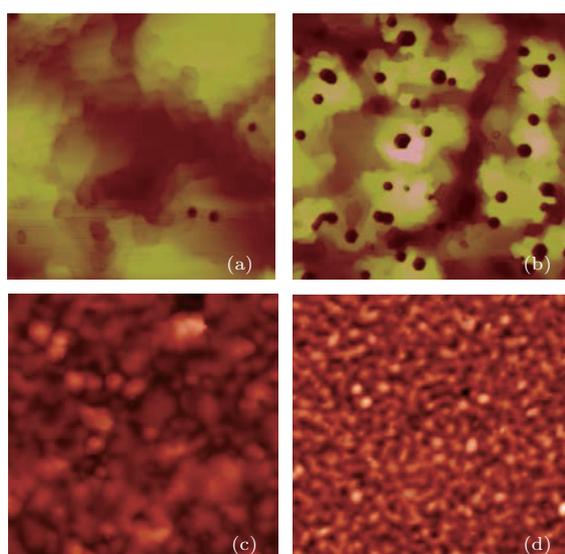


图 1 (网刊彩色) (a) 和 (b) 为 A 系列样品的 AFM 图片, 其中 (a) 无  $\text{H}_2$ , (b) 含  $\text{H}_2$ ; (c) 和 (d) 为 A 系列样品的 AFM 图片, 其中 (c) 无  $\text{H}_2$ , (d) 含  $\text{H}_2$

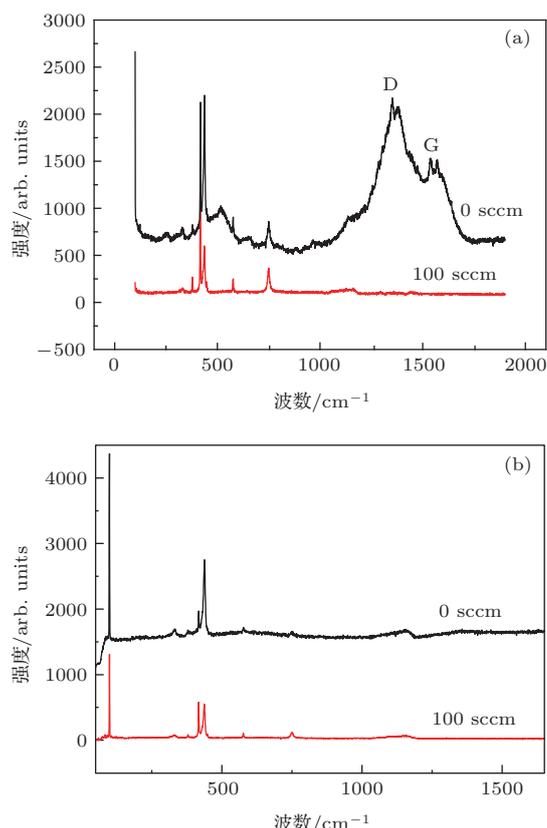


图 2 (a) 和 (b) 分别为 A, B 系列样品的拉曼散射谱 (激光为 514 nm 激光器, 0 sccm 表示不加  $\text{H}_2$ , 100 sccm 为  $\text{H}_2$  流量, 下同)

为了研究氢气的加入对 ZnO 薄膜中的晶格振动和碳沾污行为的影响, 我们采用激光拉曼谱 (Raman) 来进行测量和表征, 结果如图 2 所示. 一般而言, 在半导体中, 沾污的碳较为容易形成团簇, 而拉曼散射对碳团簇具有非常高的灵敏度, 例如拉曼光谱在 GaAs 薄膜中的检测极限可以达到  $10^{16}/\text{cm}^3$ [18]. 我们在实验中发现, 对于生长中未通入  $\text{H}_2$  的样品如 A1 和 B1 样品, 可以观察到样品明显带黑色, 并且在其拉曼光谱中可以观察到非常强的与碳团簇相关的 D 峰和 G 峰. 而对于加入氢气的样品如 A2 和 B2, 则显示为光亮透明, 并且在其拉曼光谱中没有观察到明显的 D 和 G 峰. 这显示  $\text{H}_2$  的加入确实有助于减少碳在薄膜中的沉积. 而在高温退火后, 以上样品均显示为透明光亮的表面, 这说明碳沾污也可以通过高温退火得到抑制. 但从图 2 也可以看出, 当采用叔丁醇为氧源时, 高温退火并不能完全消除与碳沾污相关的 D 峰和 G 峰, 而氢气的加入对抑制 ZnO 薄膜生长中碳的沾污确实具有积极的作用和影响. 但与此同时, 必须注意该图中 ZnO 的  $E_2^H$  的强度由于氢气的加入均显著下降, 显示在 ZnO 外延生长中, 氢气确实对生长表面的氧原子的脱附产生了作用, 使生长表面氧原子的

含量显著减少, 从而导致与氧原子占据状态相关的  $E_2^H$  强度的降低, 表明氢气的加入可能会导致薄膜中氧空位的数量的增加, 显示 ZnO 薄膜生长过程中氢气的流量必须得到系统的优化与控制.

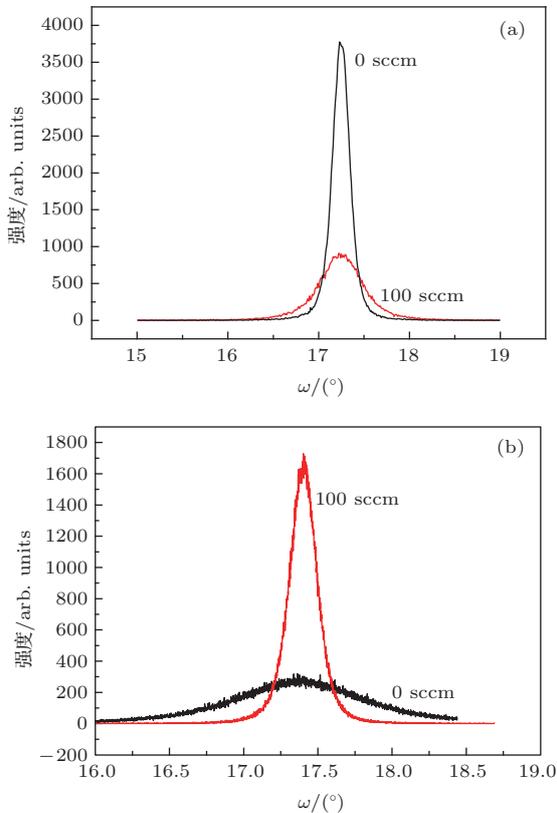


图3 (a) 和 (b) 分别为 A, B 系列样品的  $\omega$  扫描摇摆曲线

为了研究氢气对 ZnO 薄膜结构的影响, 我们对样品的 XRD  $\omega$  摇摆曲线进行了测量, 结果如图 3 所示. 研究发现, 对叔丁醇为氧源的 A 系列样品, 没有氢气加入的样品 A1 的 (0002) 峰的摇摆曲线半高宽 (FWHM) 为  $0.22^\circ$ , 说明样品有较高的晶体质量, 而加入氢气的样品 A2 的 (0002) 峰的摇摆曲线半高宽 (FWHM) 为  $0.4^\circ$  以上, 显示氢气的加入导致了 ZnO 薄膜样品质量的下降. 但对  $N_2O$  为氧源的 B 系列样品, 则呈现出完全相反的变化, 没有氢气加入的样品 A1 的 (0002) 峰的摇摆曲线半高宽 (FWHM) 为  $0.4^\circ$  以上, 而加入氢气的样品 A2 的 (0002) 峰的摇摆曲线半高宽 (FWHM) 为  $0.19^\circ$ , 显示氢气的加入明显改善了 ZnO 薄膜样品的结构与质量. 另外对以上两个系列样品进行的  $\theta-2\theta$  的 X 射线衍射谱测量显示除了 ZnO(0002) 峰约 ( $34.2^\circ$ ) 以外, 没有看到明显的多晶峰的存在, 说明 ZnO 薄膜均呈现良好的  $c$  轴择优取向生长, 并且 (0002) 衍射峰的强度和半高宽表现出与相应的  $\omega$  摇摆曲线

一致的变化规律, 结果如图 4 所示. 这说明对以上两种不同的氧源氢气的加入对其生长的 ZnO 薄膜的结构产生了完全相反的作用和影响. 当然这种相反的变化可能也与 ZnO 薄膜表面的粗糙度的相反变化具有一定的关联, 特别是 XRD 衍射峰的强度一般会强烈的依赖于薄膜表面的粗糙度. 与此同时, 从图中也可以发现加入氢气的 ZnO 薄膜样品的衍射角向大角度偏移, 显示氢气的加入可以适当降低了样品的晶格畸变和残余应力, 这可能与氢气的加入导致薄膜样品中晶粒变小和应力弛豫有关 [15].

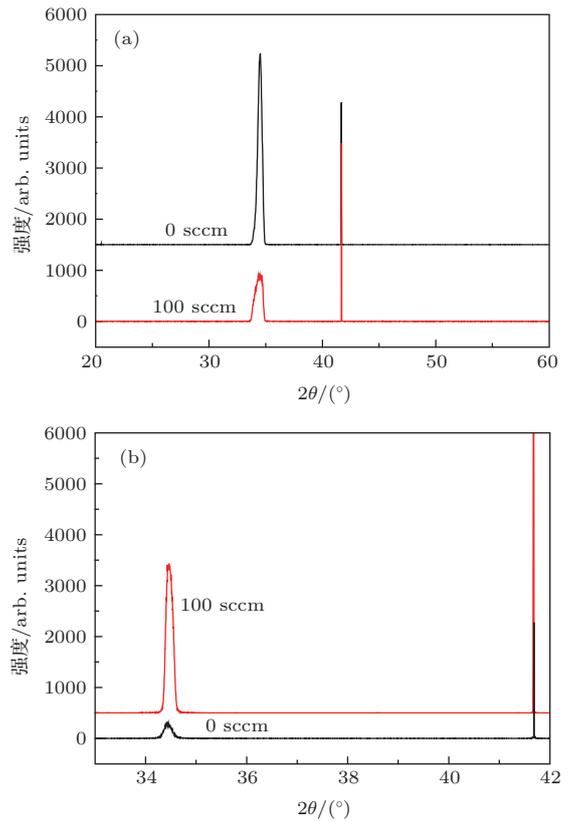


图4 (a) 和 (b) 分别为 A, B 系列样品的  $\omega-2\theta$  扫描曲线

进一步, 采用室温光荧光谱研究了以上样品的光学性质, 结果如图 5 所示. 与以上结果类似, 氢气对 A 系列和 B 系列样品也表现出完全相反的作用. 对叔丁醇为氧源的 A 系列样品, 无  $H_2$  加入的样品具有较强的带边发射峰 (NBE), 说明晶体中非辐射复合中心较少, 晶体质量较高, 而加入氢气的样品则具有较弱的带边发射峰, 显示氢气所导致的非辐射复合中心浓度的增加. 而对  $N_2O$  为氧源的 B 系列样品, 有氢气加入 ZnO 薄膜样品则具有较强的带边发射峰, 表明氢气对非辐射复合中心形成的很好的抑制作用, 有文献认为氢气的加入有助于降低位错密度, 而位错密度被认为非辐射复合中心 [25,26].

这一结果与我们前面得到的XRD摇摆曲线半高宽的变化得出的结论完全一致. 另外B系列样品的带内深能级发射峰较A系列样品小很多, 表明采用 $N_2O$ 作为氧源更有利于获得近化学配比的生长工艺条件. 另外, B系列样品的带边发射峰较宽, 由两个子峰所组成, 可能分别来自于近蓝宝石界面的ZnO过渡层和近表面的高质量外延层, 这两层薄膜的结构质量和性质以及应力均具有较大的差异, 从而导致了两个发射峰的出现. 而对A系列样品, 这两层结构差异较小, 未能观察到明显的两个峰的分离.

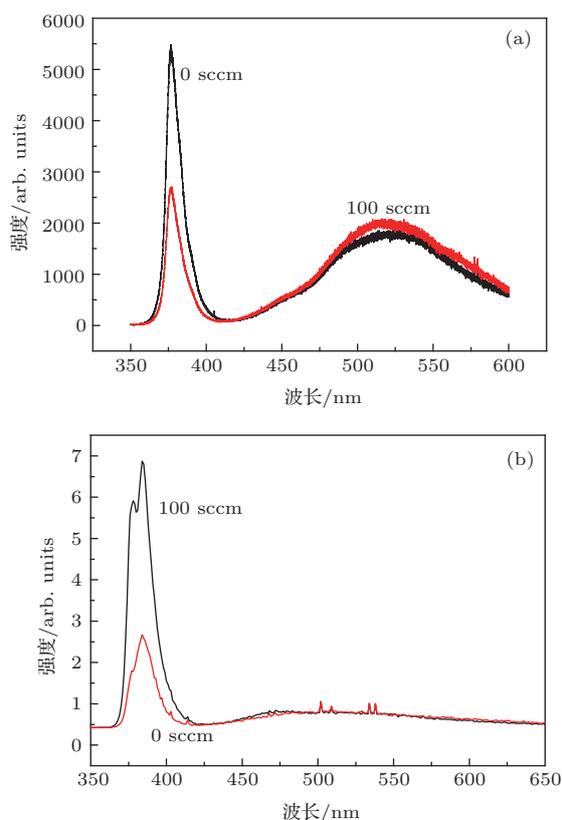


图5 (a)和(b)分别为A, B系列样品的光致发光谱线(激发激光波长为514.5 nm)

从以上结果可以看出: 在ZnO薄膜生长过程中, 氢气不仅具有有利于生长表面能量的降低从而导致表面原子迁移能力的提高这一正面效应, 同时氢气也具有对ZnO生长表面具有强烈的腐蚀作用这一负面效应, 对不同的氧源如叔丁醇和 $N_2O$ , 由于其结构与性质的巨大差异, 从而导致氧原子的产生能力和水平的明显不同, 而更为重要的是, 这两类氧源与氢原子的相互作用应该具有更大的差异. 例如氢气可能有助于叔丁醇( $tert-C_4H_9OH$ )中碳基团( $iso-C_4H_8$ )的脱附, 从而降低薄膜中的碳沾污, 由于脱附后留在生长表面的为一个水分子, 故

氢气的加入对表面原子的迁移能力的提升作用很小, 反而导致其具有的腐蚀的贡献较大, 因此氢气的加入使ZnO薄膜的结构与性质的下降. 而对离化的 $N_2O$ 而言, 氢原子吸附到生长表面的氧原子上有利于降低其表面能量, 从而对表面Zn原子的迁移能力具有较大的提升, 可以显著改善薄膜的结构与性质, 但同时存在的腐蚀作用也导致薄膜的部分性质变差, 如以上出现的晶粒变小和拉曼光谱的 $E_2^H$ 特征强度的降低等不利影响. 正是由于所存在的以上差异导致了氢气对不同氧源制备的ZnO薄膜的结构和性质产生了基本相反的作用和影响.

## 4 结 论

论文研究分析了金属有机源化学气相沉积生长ZnO薄膜中氢气的作用与机理. 研究表明当采用叔丁醇为氧源生长ZnO薄膜时, 氢气对ZnO薄膜的结构与性质均产生负面的影响, 测量显示ZnO薄膜的表面形貌粗糙化、薄膜颗粒变小、晶体质量下降, 同时也导致其光致发光性质和拉曼散射峰强度的降低, 但同时发现氢气的加入有助于抑制碳的沾污. 而当采用 $N_2O$ 为氧源制备ZnO薄膜时, 实验测量显示尽管ZnO薄膜的颗粒也一样减小, 但其表面表面形貌变得光滑、粗糙度显著降低、同时晶体质量也得到显著提高. 并且尽管其拉曼散射峰强度显著降低, 但其带边发光强度却得到显著提升, 显示氢气在 $N_2O$ 作为氧源生长ZnO的过程中基本起到了正面的作用. 在ZnO薄膜生长过程中, 氢气不仅具有有利于生长表面能量的降低从而导致表面原子迁移能力的提高这一正面效应, 同时氢气也具有对ZnO生长表面具有强烈的腐蚀作用这一负面效应. 对不同的氧源, 由于优化生长工艺中氧原子的产生能力和水平的不同以及与氢原子相互作用的差异, 导致以上这一对正反作用所起的贡献具有显著的差异, 从而导致了ZnO薄膜的结构和性质产生了基本相反的作用和影响. 研究显示MOCVD生长系统中氢气的加入与优化对高质量ZnO薄膜的外延生长具有特别重要的意义.

## 参考文献

- [1] Shibata N, Uemura T, Yamaguchi H, Yasukawa T 2003 *Phys. Status Solidia* **200** 58
- [2] He T, Xia Y J, Qin H C, Guan Z S, Li W Y 2011 *Physics* **40** 580 (in Chinese) [贺涛, 夏玉静, 秦洪春, 管自生, 李伟英 2011 物理 **40** 580]

- [3] Duan L, Lin B X, Fu Z X 2003 *Physics* **32** 27 (in Chinese) [段理, 林碧霞, 傅竹西 2003 物理 **32** 27]
- [4] Minegishi K, Koiwai Y, Kikuchi K 1997 *Japan J. Appl. Phys* **36** L 1453
- [5] Yang Y T, Wu J, Ding R X, Song J X, Shi L C, Cai Y R 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7151 (in Chinese) [杨银堂, 武军, 丁瑞雪, 宋久旭, 石立春, 蔡玉荣 2008 物理学报 **57** 7151]
- [6] Zhao H F, Cao Q X, Li J T 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5828 (in Chinese) [赵慧芳, 曹全喜, 李建涛 2008 物理学报 **57** 5828]
- [7] Yuan N Y, Li J H, Fan L N, Wang X Q, Xie J S 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3581 (in Chinese) [袁宁一, 李金华, 范利宁, 王秀琴, 谢建生 2006 物理学报 **55** 3581]
- [8] Wang J Z, Elangovovan E, Vincent S, Alain L, Gaëlle A, François J, Rodrigo M, Elvira F 2008 *Bol. Soc. Esp. Ceram. V* **47** 242
- [9] Jung C KiH Y MinS O WonK C 2003 *Journal of The Electrochemical Society* **150** 225
- [10] Liu X D, Gu S L, Li F, Zhu S M, Liu W, Ye J D, Shan Z P, Liu S B, Tang K, Zhu G Y, Zhang R, Zhen Y D 2008 *Chinese Journal of Luminescence* **29** 3 (in Chinese) [刘雪冬, 顾书林, 李峰, 朱顺明, 刘伟, 叶建东, 单正平, 刘少波, 汤琨, 朱光耀, 张荣, 郑有焯 2008 发光学报 **29** 3]
- [11] Prakoso S P, Saleh R 2011 *World Journal of Condensed Matter Physics* **1** 130
- [12] Tzolov M, Tzenova U N, Dimova-Malinovska D, Kalitzova M, Pizzuto C, Vitali G, Zollo G, Ivanov I 2000 *The solid thin film* **379** 28
- [13] He Y L, Liu X N, Yin C Z, Zhang Y 1993 *Chin. Phys.* **2** 807
- [14] Wang Y G, Gu C Z, Jin Z S, Xiong Y Y, Lin Z D, Feng K A 2000 *Chin. Phys. Lett.* **17** 294
- [15] Roy V A L, Djurisić A B, Chan W K, Gao J, Lui H F, Surya C 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 141
- [16] Leung C Y, Djurišić, A B, Leung Y H, Ding L, Yang C L, Ge W K 2006 *Journal of Crystal Growth* **290** 131
- [17] Michihiro S, Kazuhiro M, Hiroyuki K, Takafumi Y 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 10
- [18] Martinsa J B L Taft C A, Lie S K, Longo E 1999 *Journal of Molecular Structure* **528** 161
- [19] Martins J B L, Longo E, Octavio D Salmon R, Espinoza V A A, Taft C A 2004 *Chem. Phys. Lett.* **400** 481
- [20] Liu W, Gu S L, Ye J D, Zhu S M, Liu S M, Zhou X, Zhang R, Shi Y, Zheng Y D, Hang Y, Zhang C L 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 092101
- [21] Zhu S M, Huang S M, Gu S L, Zhu Z B, Gu R, Zheng Y D 2012 *Chinese Journal of Luminescence* **33** 665 (in Chinese) [朱顺明, 黄时敏, 顾书林, 朱振邦, 顾然, 郑有焯 2012 发光学报 **33** 665]
- [22] Su H B, Dai J N, Wang L, Pu Y, Fang W Q, Jiang F 2006 *Acta Optica Sinica* **26** 7 (in Chinese) [苏宏波, 戴江南, 王立, 蒲勇, 方文卿, 江风 2006 光学学报 **26** 7]
- [23] Sano M, Miyamoto K, Kato H, Yao T *J. Appl. Phys.* **95** 5527
- [24] Zhu G Y 2011 *Ph. D Thesis* (Nanjing University) (in Chinese) [朱光耀 2011 年博士学位论文(南京大学)]
- [25] Gregory L G, John T Y 1982 *J. Chem. Phys.* **77** 3744
- [26] Klaus E, Rainald M 2008 *Thin Solid Films* **516** 4620

# Influence and mechanism of H<sub>2</sub> in the epitaxial growth of ZnO using metal-organic chemical vapor deposition method\*

Zhu Shun-Ming Gu Ran Huang Shi-Min Yao Zheng-Grong Zhang Yang Chen Bin  
Mao Hao-Yuan Gu Shu-Lin<sup>†</sup> Ye Jian-Dong Zheng You-Dou

(School of Electronic Science & Engineering and Nanjing National Laboratory of Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210046, China)

( Received 18 December 2013; revised manuscript received 23 February 2014 )

## Abstract

This paper focuses on the influence and mechanism of H<sub>2</sub> in the epitaxial growth of ZnO using metal-organic chemical vapor deposition method. Studies show that hydrogen has a significant influence on the structure and properties of ZnO films. Hydrogen produces a mainly negative impact on crystal quality, surface structure, and optical properties of ZnO films when tert-butanol (t-BuOH) is used as the O sources. Raman scattering shows that hydrogen has a very good effect on the suppression of carbon contamination. When nitrous oxide is used as the O sources, the surface of ZnO films becomes smooth, and the crystal quality and optical property are improved. It is shown that hydrogen can play a positive role when N<sub>2</sub>O is used as O source. In this paper we highly estimate hydrogen's ability of reducing the surface growth energy, improving the migration of the surface atoms and the corrosion effect on the surface. Studies show that the optimization of hydrogen has a significant effect during the epitaxial growth of ZnO using the MOCVD method.

**Keywords:** metal-organic chemical vapor deposition epitaxial growth, zinc oxide, different O source, hydrogen

**PACS:** 81.15.Gh, 68.37.Ps, 78.55.Et

**DOI:** [10.7498/aps.63.118103](https://doi.org/10.7498/aps.63.118103)

---

\* Project supported by the State Key Program for Basic Research of China (Grant No. 2011CB302003), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61025020, 60990312, 61274058), the Basic Research Program of Jiangsu Province, China (Grant No. BK2011437), and the Priority Academic Program Development of Jiangsu Higher Education Institutions, China.

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [slgu@nju.edu.cn](mailto:slgu@nju.edu.cn)