

中抽取出来的垂直薄膜边缘的一维相位变化曲线图。从图(d)中我们可以很清楚地看到箭头所指的薄膜边缘靠近真空处为负电荷, 电势为负(以真空无穷远处为零), 因此我们可以确定该薄膜为 Zn 极性。

氧化锌薄膜的极性选择严重依赖于缓冲层的结构, 不仅是 MgO, 还包括氧化锌缓冲层的结构。由于在岩盐氧化镁缓冲层上存在氧化锌从岩盐到纤锌矿结构的转变, 岩盐 MgO 获得锌极性 ZnO 的极性选择机制和纤锌矿氧化镁获得氧极性 ZnO 截然不同。后者的极性选择发生在 MgO 层上, 而前者却是发生在 ZnO 层上。在氧化锌相变过程中会发生六配位向四配位结构转变的过程。在这个过程中, 配位变化发生在 ZnO 哪一类原子层将最终决定氧化锌薄膜的极性。如果配位转变发生在 Zn 原子层, 得到 ZnO 将使锌极性, 如图 3-35 所示; 如果发生在氧原子层, 得到的 ZnO 将是氧极性。根据我们正在进行的理论计算的初步结果显示, 配位转变发生在锌原子层时, 系统能量比较低, 比较容易发生。因而使用岩盐 MgO 作为缓冲层, 极性的选择将发生在 ZnO 相变过程中, 并最终导致 Zn 极性氧化锌薄膜的产生。

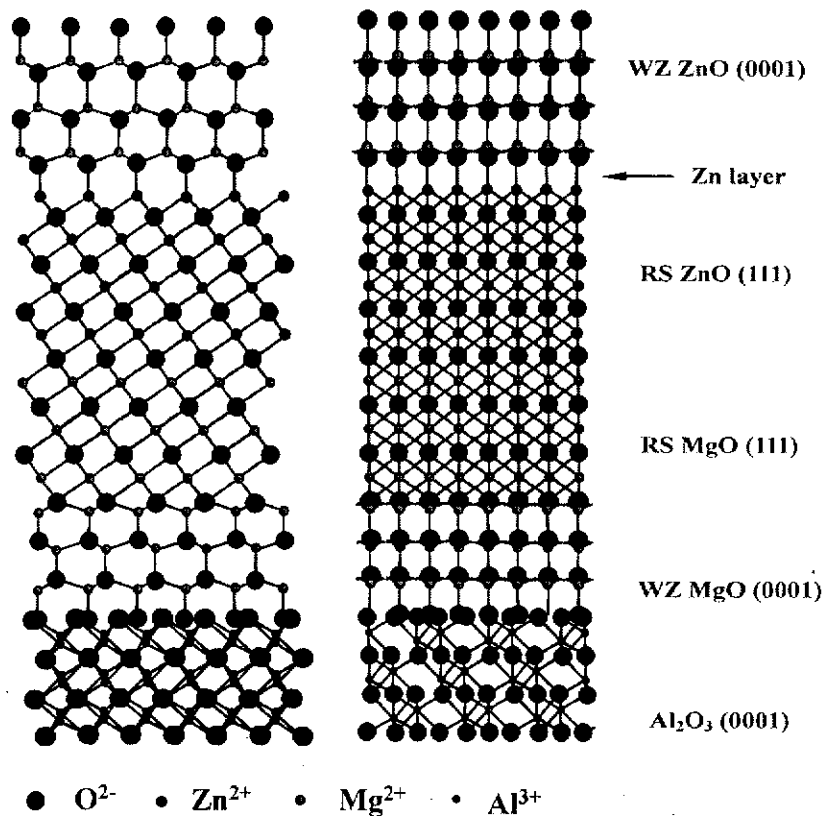


图 3-35 在岩盐相 MgO(111)生长模板上 Zn 极性氧化锌的极性选择机制

选用氧化镁浸润层作为缓冲层，来分析其对生长 ZnO 薄膜的影响。生长过程如图 3-36 表示，界面控制过程主要通过如下几个步骤来实现：

- 1) 衬底表面的处理 主要是高温去气获得单层铝终止的蓝宝石清洁表面；
- 2) 金属 Mg 的沉积 在真空优于 1×10^{-8} mbar 及衬底温度 80°C 时沉积金属镁，镁束流的为 1×10^{-7} mbar 左右，获得 3~5nm 厚的金属镁薄层；
- 3) 金属 Mg 的蒸发和氧等离子体处理 在 300°C 下退火，让镁原子在蓝宝石(0001)衬底表面上充分迁移、脱附；然后对镁修饰后的蓝宝石表面进行氧等离子体处理，获得超薄的氧化镁浸润层，为 ZnO 薄膜的外延生长提供均匀的形核层；
- 4) 氧化锌缓冲层的生长 低温生长氧化锌缓冲层用以释放晶格失配引起的应力；
- 5) 氧化锌缓冲层的退火 让界面反应充分进行，提高结晶质量，减少位错数量；
- 6) 外延层的生长 典型的三维岛状生长。高温退火对于结晶质量的提高有很重要的作用。

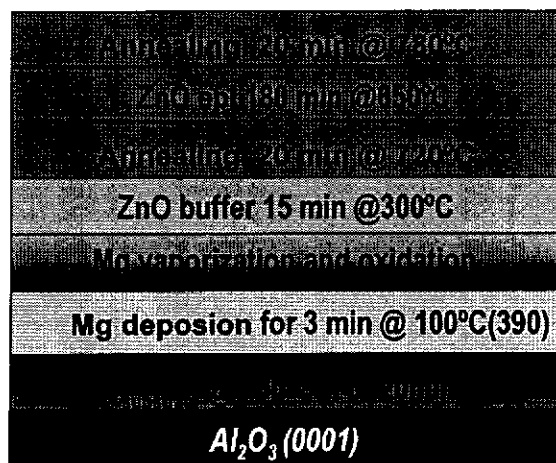


图 3-36 镁浸润层作为缓冲层生长 ZnO 薄膜的过程

利用反射式高能电子衍射仪(RHEED)对样品进行原位观察，其结果如图 3-37 所示，其中图 3-37(a)为蓝宝石(0001)衬底经过高温去气处理后的清洁表面；图 (b)为沉积在蓝宝石(0001)上的金属镁层，该图案显示六角密堆积的金属镁沿 c 轴生长，Mg(0001)薄膜具有很高的结晶性以及平整的表面。这一金属镁层经过退火后，

大部分被再蒸发掉,只留下少部分与氧等离子体处理过程中的氧原子相键合,然后形核,形成 MgO 薄层如图 (c)所示,此时金属镁的图案消失,只留下氧化镁(0001)超薄层;图 (d)为长完 ZnO 缓冲层的表面;图 (e)为长完 ZnO 外延层后的表面。RHEED 结果表明所得薄膜为单一晶畴的高质量 ZnO 薄膜。

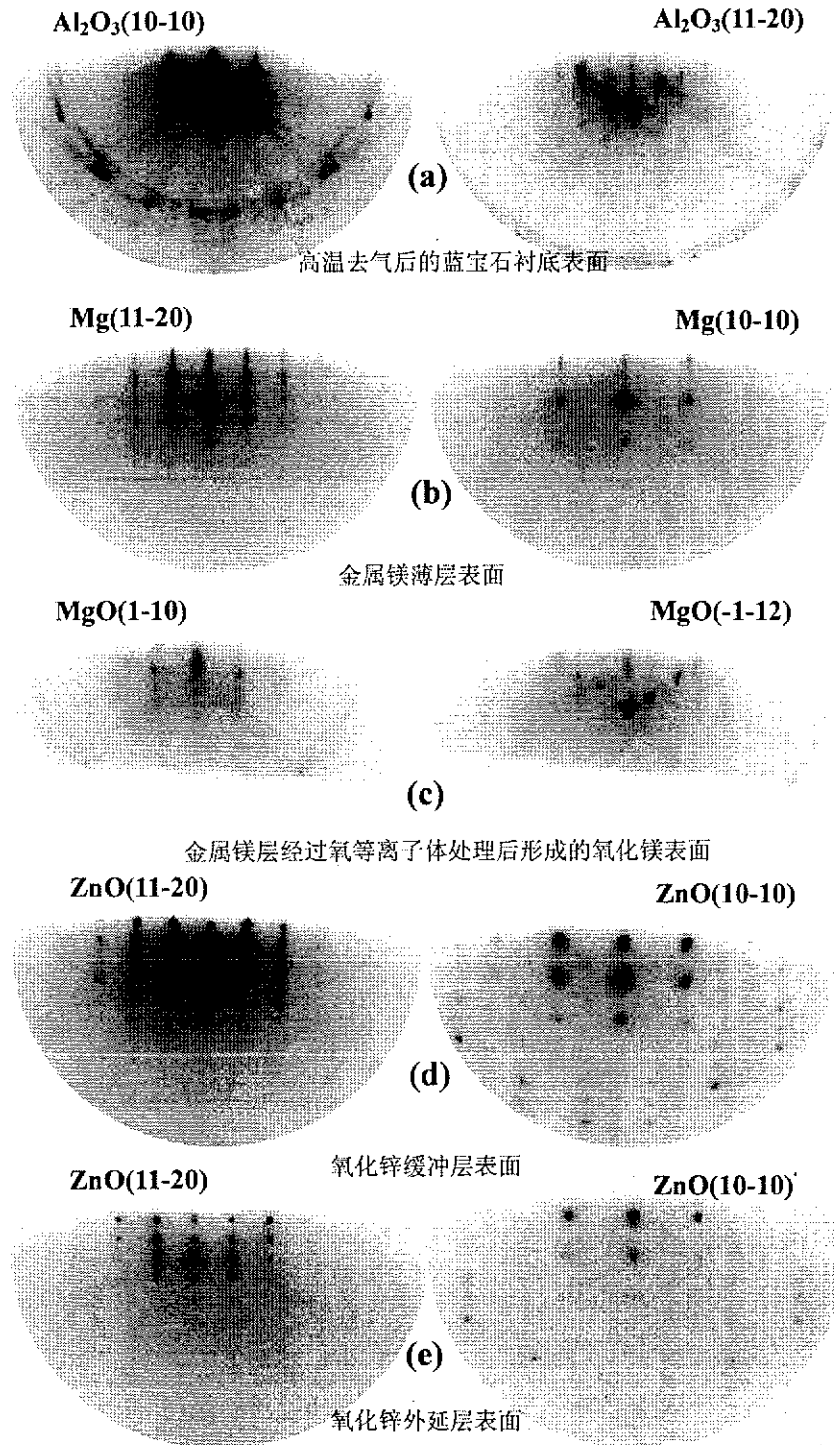


图 3-37 Mg 浸润层生长氧化锌的 RHEED 演变

反射式高能电子衍射(RHEED)原位观察所得 ZnO 外延膜表面具有清晰明锐的点状衍射斑点, 说明高温外延层为典型的三维岛状生长模式, 具有典型的锌极性特征。利用原子力显微镜对该薄膜进行了表面形貌的观察, 如图 3-38 所示, 图中可以看到许多直径 100nm 左右柱状小岛, 表明为典型的锌极性三维岛状生长。10 微米范围内的均方差粗糙度为 17.9 纳米。

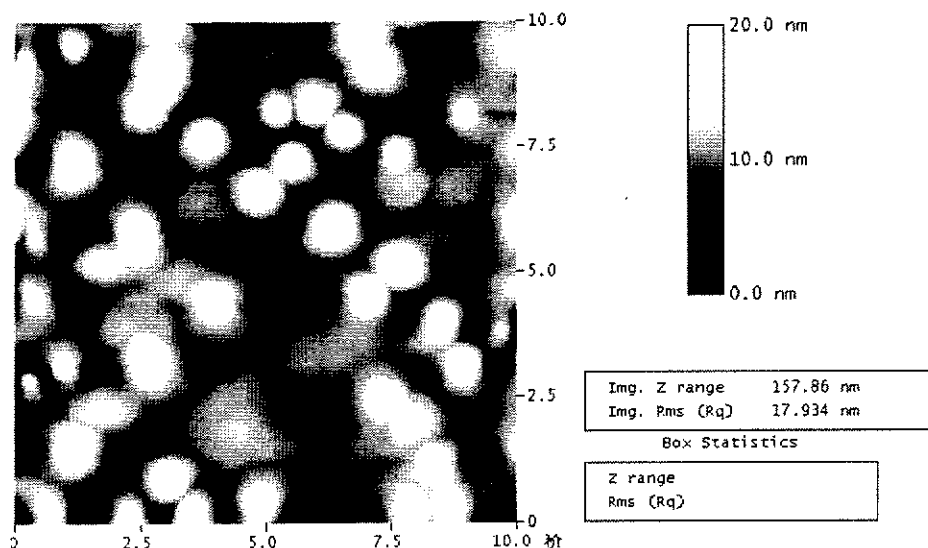


图 3-38 Mg 浸润层生长氧化锌的 AFM 形貌

在进行 CBED 测试之前, 首先观察了样品沿 $g=(0002)$ 和 $(000\bar{2})$ 两个方向的暗场象显微图片, 如图 3-39(a)和(b)。经过对比发现这两幅图片中薄膜的衬度其完全吻合, 没有黑白衬度反转的区域, 说明该样品中没有倒反畴的存在。CBED 测试时的工作电压为 200kV, 电子束沿 $[10\bar{1}0]$ 带轴稍偏 $[11\bar{2}0]$ 的方向入射, 获得了 CBED 衍射图案。结合不同厚度下模拟得到的结果, 如图 3-39(c)所示, 确定了该样品为 Zn 极性。

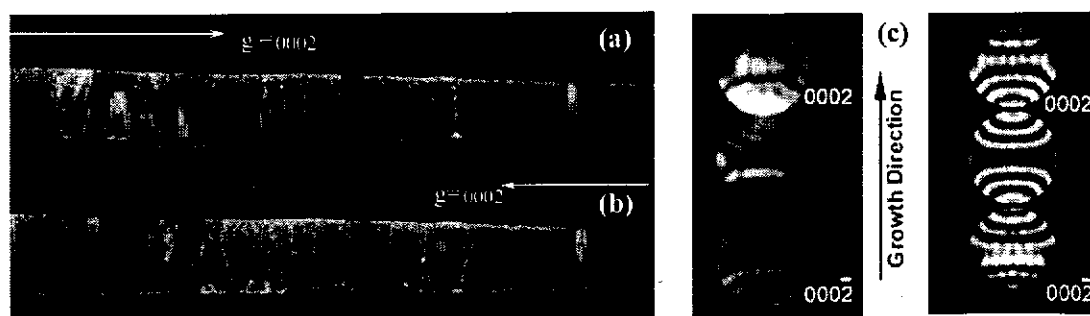


图 3-39 沿带轴(a) $g=0002$ 和(b) $g=000\bar{2}$ 拍得的暗场象, 以及(c) CBED 图

在 $\text{MgAl}_2\text{O}_4(111)$ 衬底上选用 SF 结构氧化镁作为缓冲层，来分析其对生长 ZnO 薄膜的影响。生长过程如图 3-40 表示，界面控制过程主要通过以下几个步骤来实现：

- 1) 衬底表面的处理 主要是经过了高温去气和氧等离子体处理以后的清洁的氧终止的衬底表面；
- 2) 氧化镁缓冲层的生长 用较小的束流和较慢的生长速度来获得平整的均匀的 SF 结构氧化镁。并进行高温退火，来增加表面镁原子和氧原子的迁移长度以增加 MgO 在表面的平整程度，为氧化锌的均匀成核做准备；
- 3) 氧化锌缓冲层的生长 低温生长氧化锌缓冲层用以释放晶格失配引起的应力，适当的退火有利于提高结晶质量，减少位错数量；
- 4) 外延层的生长 通过控制适当的锌/氧束流比来实现外延的二维生长。

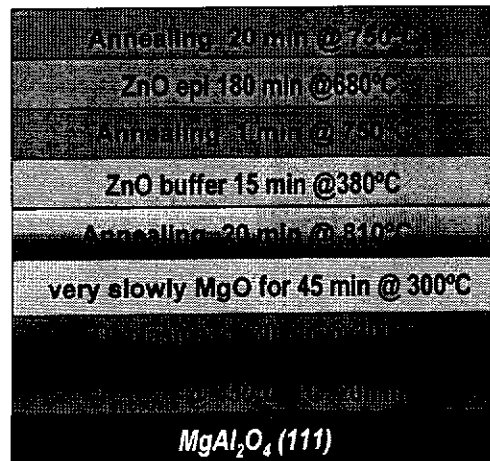


图 3-40 SF 结构氧化镁作为缓冲层生长 ZnO 薄膜的过程

为了验证 SF 氧化镁缓冲层得到的 ZnO 薄膜极性，我们进行了会聚束电子衍射(CBED)实验。结合不同厚度下模拟得到的结果，如图 3-41 所示，确定了该样品为 O 极性 ZnO 薄膜。

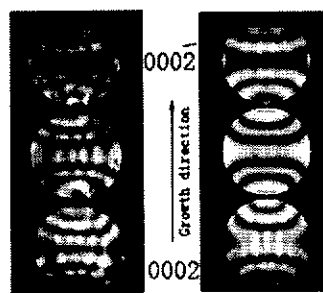


图 3-41 SF 氧化镁缓冲层得到的 ZnO 薄膜的 CBED 图

3-5-2 MgO 缓冲层的选择与 ZnO 薄膜中应力的释放

MgO 缓冲层的另一个作用就是作为过渡减小蓝宝石衬底和 ZnO 之间的晶格失配，释放在界面处储存的应力，减少位错的出现。我们利用高分辨透射电镜，对界面处的微结构进行了研究，对于界面应力的集中和释放进行了探讨，分析了各种氧化镁缓冲层结构对于氧化锌应力释放起到的作用。

关于异质外延的界面状态，有文章做过定义[57]：如果外延薄膜的二维格子和衬底的格子存在一一对应的关系，那么这个异质界面就处于一个补偿状态，否则，就是非补偿的。如图 3-42(a)所示，如果两个大小不同的格子处于补偿状态，其中必然均匀的储存了应力和应变能以保证具有一致的晶格常数。实际上实现这种均匀应变的补偿界面情况很难，因为这样一个界面它的系统能量将会是发散的。对于一些非补偿界面，如图 3-42(b)所示为无应力非补偿界面，外延薄膜的晶格完全独立的位于衬底晶格之上，两者没有任何关系。这是一种典型的情况。同样在外延过程中也比较容易出现的，是如图 3-42(c)所示，处于应力状态的非补偿界面。通过引入一些周期性的失配位错的方式，两套格子局部的失去一些对应关系。这样会在外延薄膜内产生均匀的应力，逐渐释放掉界面处产生的应变能。

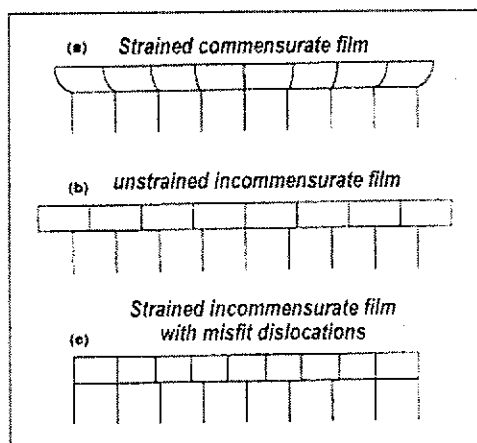


图 3-42 异质界面的晶格匹配的状况

首先选用纤锌矿结构 MgO 作为缓冲层的情况来分析其对生长 ZnO 薄膜中应力释放的影响。其界面高分辨图像如图 3-43 所示。界面处氧化镁并没有明显的结构，也没能够有杂乱无章的缺陷产生。界面处很薄的大概只有一两层原子跟衬底和 ZnO 的周期性均不相同，可以认为这是这层氧化镁缓冲层以畴匹配的形式将衬底跟氧化锌连接起来。界面处属于典型的应力非补偿状态。大量的应力并没

有在界面处通过产生缺陷的方式释放掉，而是始终伴随在氧化锌缓冲层生长的过程中。这样在氧化锌缓冲层当中便储存了大量的应力。图 3-43 右面两图为界面处氧化锌缓冲层面内和层间晶格点阵的侧视图。通过对其晶格常数的测量， $a=3.1493\text{\AA}$ ， $b=5.1500\text{\AA}$ ，我们可以发现氧化锌缓冲层处于应力状态。和体相 ZnO 相比，处于压应力状态的氧化锌在面内和面间均具有较小的晶格常数，这主要是由于较薄的 MgO 缓冲层并没有屏蔽掉衬底的影响，受到衬底的较小晶格常数影响导致。这些应力会在氧化锌外延过程中随着厚度的增加逐渐释放，而这个厚度可能厚达 200-300nm。

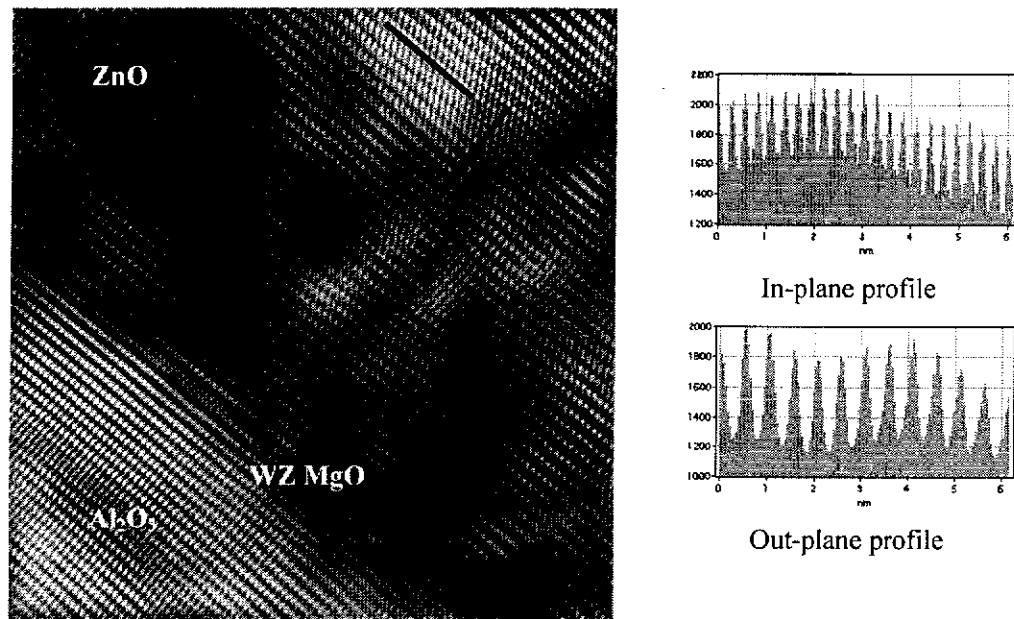


图 3-43 超薄纤锌矿 MgO 界面的 ZnO 应力释放情况

选用岩盐 MgO 作为缓冲层的情况来分析其对生长 ZnO 薄膜中应力释放的影响。其界面高分辨图像如图 3-44 所示。界面处为单畴的岩盐 MgO。图 3-44 右面两图为界面处氧化锌缓冲层面内和层间晶格点阵的侧视图。通过对其晶格常数的测量， $a=3.2505\text{\AA}$ ， $c=5.2083\text{\AA}$ ，我们可以发现氧化锌缓冲层和体相 ZnO 相关常数完全吻合，通过 MgO 缓冲层，晶格失配产生的应力已经完全释放。

选用 Mg 浸润层作为缓冲层的情况分析其对生长 ZnO 薄膜中应力释放的影响。其界面高分辨图像如图 3-45 所示。界面处 Mg 含量很少，并且有界面反应生成的 ZnAl_2O_4 结构来作为过渡。图 3-45 右面两图为界面处氧化锌缓冲层面内和层间晶格点阵的侧视图。通过对其晶格常数的测量， $a=3.2079\text{\AA}$ ， $b=5.2069\text{\AA}$ ，

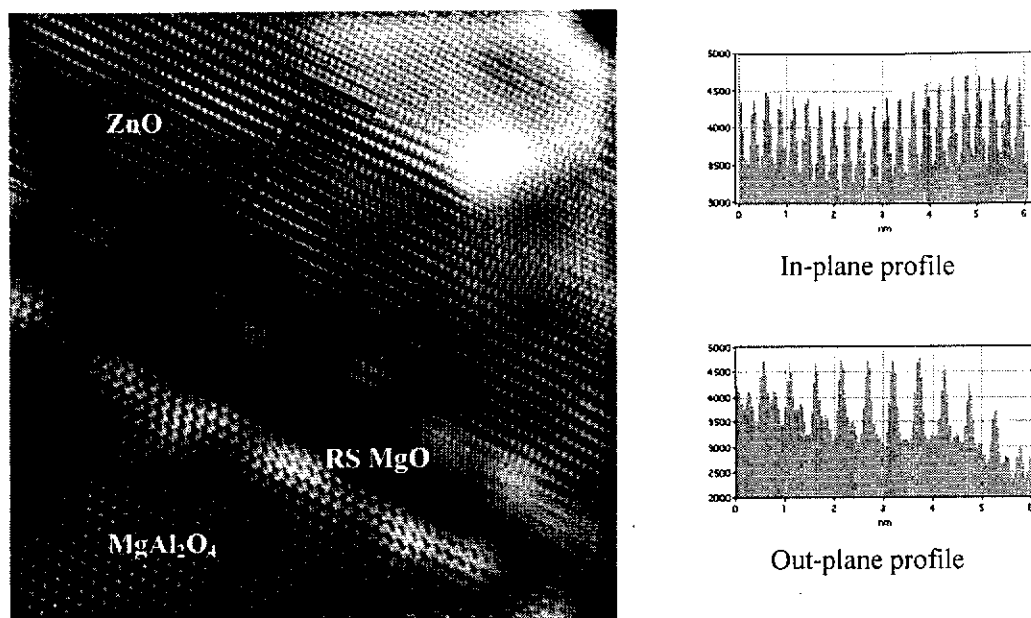


图 3-44 单畴 MgO 缓冲层界面处 ZnO 应力释放情况

我们可以发现氧化锌缓冲层在面内方向受到压缩,而在层间方向受到拉伸。这是在 ZnAl_2O_4 结构周期性格子引起的效应。衬底的晶格相对氧化锌而言,面内小而层间大,导致外延氧化锌趋向于继承衬底格子,受到各向异性应力的作用,产生面内受压层间受拉的应力效果。

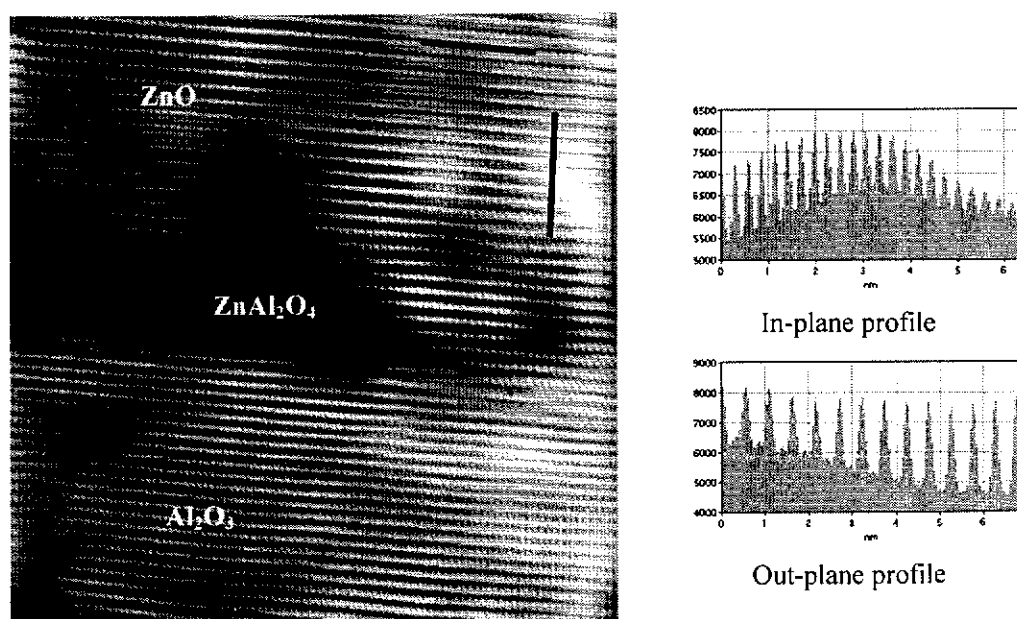


图 3-45 Mg 浸润蓝宝石界面的 ZnO 应力释放情况

选用 SF 结构 MgO 作为缓冲层来分析其对生长 ZnO 薄膜中应力释放的影响。

其界面高分辨图像如图 3-46 所示。界面处生成较厚的 SF 氧化镁结构。图 3-46 右面两图为界面处氧化锌缓冲层面内和层间晶格点阵的侧视图。通过对其晶格常数的测量, $a=3.1755\text{\AA}$, $b=5.3333\text{\AA}$, 可以发现氧化锌缓冲层受 SF 结构周期性格子的影响, 同样产生面内受压层间受压的应力效果。

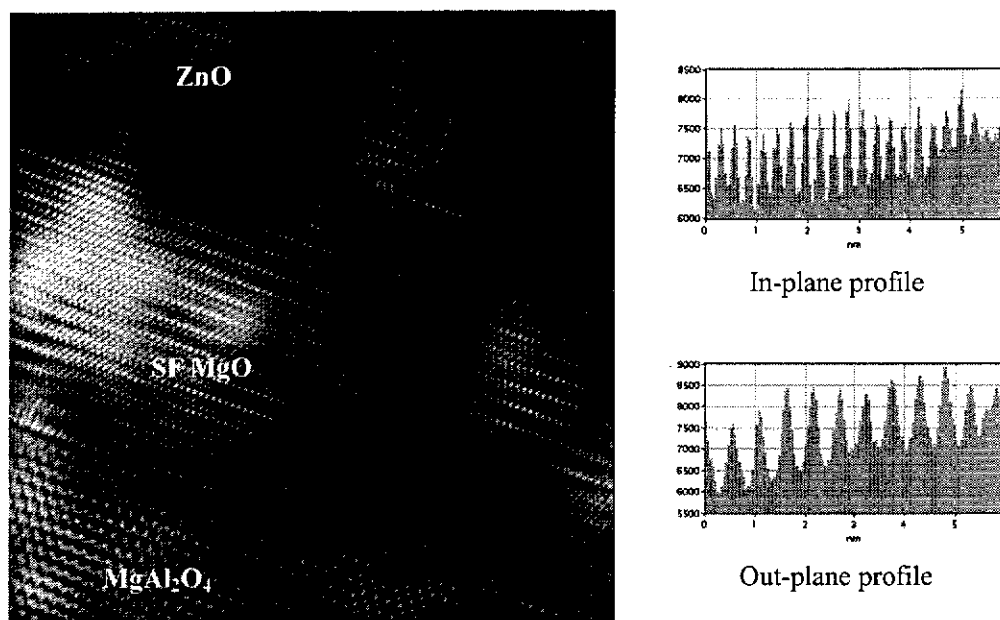


图 3-46 SF MgO 界面处的 ZnO 应力释放情况

和体材的氧化锌的晶格常数相比, 使用不同的缓冲层技术对于外延氧化锌薄膜的应力释放将起到不同程度的作用。从表 3-3 中可以看出, 在 MgO/ZnO 界面处, 使用无孪晶的岩盐相氧化镁缓冲层后, 氧化锌薄膜的晶格常数和体材料几乎完全一样, 这说明其中的应力几乎得到完全释放。对于使用其它的缓冲层, 近界面处氧化锌处于不同程度的应力应变状态。所以缓冲层的选择对于减小氧化锌薄膜当中的应力起着决定性的作用。

表 3-3 MgO/ZnO 界面处氧化锌薄膜的晶格常数

	Wurtzite ZnO	ZnO by rocksalt MgO without twining	ZnO by using Mg wetting layer	ZnO by using SF MgO	ZnO by using wurtzite MgO ^a
$a(\text{\AA})$	3.2495	3.2505	3.2079	3.1755	3.1493
c/a	1.6024	1.6023	1.6407	1.6795	1.6353
c	5.2069	5.2083	5.2632	5.3333	5.1500
u	0.345	0.3798	0.3738	0.3682	0.3747
Volume per molecule ($\text{\AA}^3$)	23.807	23.828	23.452	23.287	22.118

小结

氧化锌外延生长过程是一个典型的界面控制工程, 主要包括衬底表面的处理, 缓冲层的选择和生长, 低温氧化锌缓冲层的制备及外延层的生长。本章节从衬底表面结构和处理方法出发, 详细的分析了界面处氧化镁的微观结构, 从实验上确定了其可能存在的结构形式, 包括纤锌矿结构、岩盐结构、浸润层结构、Stalking-fault 结构和尖晶石结构, 并发现在近平衡生长条件下, 衬底生长方向的周期型势场对于亚稳态氧化镁结构的形成有确定性的影响; 探讨了各种 MgO 相结构的确定及其与 ZnO 极性选择的关系, 比如纤锌矿 MgO 和 Stalking-fault 结构可以获得 O 极性 ZnO, 而岩盐结构则生成 Zn 极性氧化锌薄膜; 还对各种 MgO 结构对于氧化锌应力的释放进行了分析, 发现单畴岩盐结构 MgO 对于氧化锌外延应力的释放起到的作用最明显; 并确定了岩盐 MgO 上生长的 ZnO 缓冲层的结构转变, 提出了相应的相变诱导极性转变的微观机制来解释 Zn 极性的选择生长。

参考文献

- [1] N. Tanaka, S. Ohshio, H. Saitoh, and K. Uematsu, *Jpn. J. Appl. Phys.* 37, L1165(1998).
- [2] A. Suzuki, T. Matsushita, N. Wada, Y. Sakamoto, and M. Okuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* 35, L56(1996).
- [3] Y. Matsumoto, M. Murakami, Z. Jin, A. Ohtomo, M. Lippmaa, M. Kawasaki, and H. Koinuma, *Jpn. J. Appl. Phys.* 38, L603(1999).
- [4] V. Kirilyuk, A. R. A. Zauner, P. C. M. Christianen, J. L. Weyher, P. R. Hageman, and P. K. Larsen, *Appl. Phys. Lett.* 76, 2355(2000).
- [5] R. Dimitrov, M. Murphy, J. Smart, W. Schaff, J. R. Shealy, L. F. Eastman, O. Ambacher, and M. Stutzmann, *J. Appl. Phys.* 87, 3375(2000).
- [6] M. Sumiya, K. Yoshimura, K. Ohtsuka, and S. Fuke, *Appl. Phys. Lett.* 76, 2098(2000).
- [7] L. K. Li, M. J. Jurkovic, W. I. Wang, J. M. Van Hove, and P. P. Chow, *Appl. Phys. Lett.* 76, 1740(2000).
- [8] I. Ohkubo, A. Ohtomo, T. Ohnishi, Y. Mastumoto, H. Koinuma, and M. Kawasaki, *Surf. Sci.* 443, L1043 (1999).
- [9] Y. F. Chen, D.M. Bagnall, H. -J. Koh, K. -T. Park, K. Hiraga, Z. Q. Zhu, and T. Yao, *J. Appl. Phys.* 84, 3912(1998).
- [10] N. Ishizawa, T. Miyata, I. Minato, F. Marumo and S. Iwai, *Acta Cryst.* B36, 228(1980).
- [11] T. J. Godin and John P. LaFemina, *Phys. Rev. B.* 49, 7691(1994).
- [12] E. A. Soares, M. A. Van Hove, C. F. Walters, and K. F. McCarty, *Phys. Rev. B* 65, 195405(2002).
- [13] I. Manassidis, A. De Vita, and M. J. Gillan, *Surf. Sci.* 285, L517(1993).

- [14] E. A. Soares, M. A. Van Hove, C. F. Walters, and K. F. McCarty, *Phys. Rev. B* 65, 195405(2002).
- [15] T. J. Godin and John P. LaFemina, *Phys. Rev. B* 49, 7691(1994).
- [16] C. F. Walters, K. F. McCarty, E. A. Soares, and M. A. Van Hove, *Surf. Sci.* 464, L732(2000).
- [17] J. Guo, D. E. Ellis, and D. J. Lam, *Phys. Rev. B* 45, 13647(1992).
- [18] 《表面物理导论》，徐亚伯，浙江大学出版社，1992 年
- [19] T. D. Moustakas, R. J. Molnar, T. Lei, G. Menon, and C. R. Eddy, Jr., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 242, 427(1992).
- [20] Z. X. Mei, X. L. Du, Y. Wang, M. J. Ying, Z. Q. Zeng, H. Zheng, J. F. Jia, Z. Zhang and Q. K. Xue, *Appl. Phys. Lett.*, 86, 112111(2005).
- [21] Z. X. Mei, Y. Wang, X. L. Du, M. J. Ying, Z. Q. Zeng, H. Zheng, J. F. Jia, Q. K. Xue and Z. Zhang, *J. Appl. Phys.*, 96, 7108(2004).
- [22] Y. Wang, X. L. Du, Z. X. Mei, Z. Q. Zeng, M. J. Ying, H. T. Yuan, J. F. Jia, Q. K. Xue and Z. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* 87, 051901 (2005).
- [23] T. Minegishi, J. Yoo, H. Suzuki, Z. Vashaei, K. Inaba, K. Shim, and T. Yao, *J. Vac. Sci. Technol. B* 23, 1286 (2005).
- [24] Y. F. Chen, H. J. Ko, S. K. Hong, T. Yao, and Y. Segawa, *Appl. Phys. Lett.* 80, 1358 (2002).
- [25] Y. F. Chen, S. K. Hong, H.J. Ko, V. Kirshner, H. Wenisch, T. Yao, K. Inaba, and Y. Segawa, *Appl. Phys. Lett.* 78, 3352 (2001).
- [26] H. Kato, K. Miyamoto, M. Sano, and T. Yao, *Appl. Phys. Lett.* 84, 4562 (2004).
- [27] S.K. Hong, H. J. Ko, Y.F. Chen, and T.Yao *J. Vac. Sci. Technol. B* 20, 1656 (2002).
- [28] W. R. L. Lambrecht, S. Limpijumnong, and B. Segall, *MRS Internet J. Nitride*

- Semicond. Res. 4S1, G6.8 (1999).
- [29] J.M. Zuo and J.C. Mabon, WebEMAPS software, University of Illinois at Urbana - Champaign; URL: <http://emaps.mrl.uiuc.edu/>.
- [30] Y. F. Chen, H. J. Ko, S. K. Hong and T. Yao, Appl. Phys. Lett. 78, 559 (2000).
- [31] J. Nishii, A. Ohtomo, M. Ikeda, Y. Yamada, K. Ohtani, H. Ohno, and M. Kawasaki, Appl. Sur. Sci. 252, 2507 (2006)
- [32] S. A. Chambers, Surf. Sci. Rep. 39, 105 (2000).
- [33] P. Bhattacharya, Rasmi R. Das, and R. S. Katiyar, Appl. Phys. Lett. 83, 2010 (2003).
- [34] M. Sanati, G. L. W. Hart, and A. Zunger, Phys. Rev. B 68, 155210 (2003).
- [35] V. K. Lazarov, S. A. Chambers, and M. Gajdardziska-Josifovska, Phys. Rev. Lett. 90, 216108 (2003).
- [36] V. K. Lazarov, J. Zimmerman, S. H. Cheung, L. Li, M. Weinert, and M. Gajdardziska-Josifovska, Phys. Rev. Lett. 94, 216101 (2005).
- [37] H. Wormeester, E. Hüger, and E. Bauer, Phys. Rev. Lett. 77, 1540 (1996)
- [38] J. Wu and S. Shimizu, J. Appl. Phys. 80, 559 (1996).
- [39] S. K. Hong, Y. F. Chen, H. J. Koon, and T. Yao, Phys. Stat. Sol. (b) 229, 803 (2002).
- [40] H. Tanaka, S. Fujita, and S. Fujita, Appl. Phys. Lett. 86, 192911 (2005).
- [41] S. Little and A. Zangwill, Phys. Rev. B 49, 16659 (1994).
- [42] C. Noguera, J. Phys.:Condens. Matter 12, R367 (2000).
- [43] O. M. Braun and Y. S. Kivshar, Phys. Rev. B 44, 7694 (1991).
- [44] I. Markov and A. Trayanov, J. Phys.:Condens. Matter 2, 6965 (1990).
- [45] P. Masri, Phys. Rev. B 37, 8462 (1988).

- [46] S. A. Chambers, *Surf. Sci. Rep.* 39, 105 (2000).
- [47] O. Diéguez, K. M. Rabe and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 72, 144101 (2005).
- [48] A. Yu. Emelyanov, N. A. Pertsev and A. L. Kholkin, *Phys. Rev. B* 66, 214108 (2002).
- [49] G. Catalan, A. Janssens, G. Rispens, S. Csiszar, O. Seeck, G. Rijnders, D. H. A. Blank and B. Noheda, *Phys. Rev. Lett.* 96, 127602 (2006).
- [50] P. W. Tasker, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 22, 4977 (1979).
- [51] I. Daruka and A. L. Barabasi, *Phys. Rev. Lett.* 79, 3708 (1997).
- [52] J. Tersoff, M. D. Johnson and B. G. Orr, *Phys. Rev. Lett.* 78, 282 (1997).
- [53] M. Wilson and P. A. Madden, *J. Phys.: Condens. Matter.* 14, 4629 (2002).
- [54] Z. X. Mei, X. L. Du, Y. Wang, M. J. Ying, Z. Q. Zeng, H. Zheng, J. F. Jia, Q. K. Xue and Z. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* 86, 112111 (2005).
- [55] Y. F. Chen, H.-J. Ko, S.-K. Hong and T. Yao, *Appl. Phys. Lett.* 76, 559 (2000).
- [56] K. Iwata, P. Fons, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara, K. Nakahara and H. Takasu, *Phys. Status Solidi A* 180, 287 (2000).
- [57] S. Little and A. Zangwill, *Phys. Rev. B* 49, 16659(1994).

第四章 表面活性剂诱导的氧化锌二维生长及表面再构

4-1 研究背景

具有平整表面的高质量 ZnO 单晶薄膜的获得是相关器件应用的前提和基础。运用分子束外延技术, 采用前文及相关文献中提到的多种缓冲层技术已经能够在失配的蓝宝石表面上实现高质量氧化锌单晶薄膜的异质外延生长。然而, 在人们对氧化锌薄膜进行器件结构设计和制备的过程中, ZnO 表面不够平整的问题却成为了一个新的困扰。由于氧化锌晶格和蓝宝石衬底之间相差很大, 即使有 MgO 作为缓冲层, 界面处产生的应力总会引起 ZnO 外延薄膜的岛状生长, 最终形成起伏不平的粗糙表面, 这对于随后的电极沉积、微加工工艺以及器件的制作都有很严重的不良影响。虽然通过调节外延过程中的 Zn/O 束流比有可能实现氧化锌的二维生长模式, 但是生长窗口非常窄, 很难实现在整个过程中的精确控制。那么如何在氧化锌薄膜的外延生长过程中, 使其改变岛状模式, 按照层状模式生长, 并获得平整 ZnO 表面成为一个具有挑战性的问题。为此, 开发方便实用简单直接的表面控制方法来获得高质量的表面平整的氧化锌薄膜, 不仅具有非常重要的应用价值[1-3], 而且对于相关的基础研究也可以提供很多便利[4-6]。

为了对器件质量氧化锌薄膜的外延有更透彻的了解, 人们需要将更多的注意力集中在微观的表面物理过程上, 因为外延生长基本上就是一个表面的过程。十多年前, 人们发现如果在材料的外延生长表面上使用一些其他的元素作为表面活性剂, 可以极大地提高薄膜外延质量[7], 而且还可以将生长模式改变为层状的二维生长[8]。随后, 人们对这种表面活性剂诱导的同质外延或是异质外延体系[surfactant-mediated-epitaxy (SME)]进行了大量的研究[9-12], 比如说, 在 Si(111) 表面, 少量的 Sb (Bi, As) 等元素能够有效地压制 Ge 外延膜的三维成岛, 可以以二维模式进行生长。然而, 大部分的 SME 相关的研究目前都是集中在 Si(111) 表面的第五主族元素如 Ge (或 Si) 薄膜的外延上[7-13], 关于化合物半导体, 尤其是氧化锌的表面活性剂诱导外延生长相关的研究却未见报道。

本章节的主要内容是利用金属 Li 或是 Ca 在氧化物表面的表面活性剂效应, 在氧化锌薄膜的外延过程中, 通过改变氧化锌薄膜的岛状生长模式, 实现表面的二维生长, 从而获得有利于器件制作的平整氧化锌表面, 即首先在蓝宝石衬底上

利用 MgO 缓冲层技术实现 ZnO 薄膜的单一极性控制生长,然后在外延足够的薄膜厚度后,通过掺杂的方法向薄膜中加入表面活性剂,最后再额外进行一定时间的外延生长,即可获得平整的氧化锌表面。采用这种方法可有效解决目前氧化锌异质外延过程中的三维生长问题,从而提高氧化锌薄膜的结晶质量,实现典型的二维生长。

4-2 Li 诱导的氧化锌二维生长和表面再构

4-2-1 Li 诱导的 ZnO 二维外延生长

锂,作为第一主族元素,对氧化锌来说是一种可能的 p 型掺杂剂。最近几年关于利用 Li 元素进行氧化锌 p 型掺杂的实验工作和理论研究层出不穷。然而关于 ZnO:Li 薄膜的导电特性,是 p 型、n 型还是其他,这仍然有很大的争议[14-17]。就目前来看,从实验上获得稳定的 p 型导电的 Li 掺杂氧化锌薄膜仍然具有不确定性,有未知的因素在起作用。因此,从基础研究的角度去分析在掺杂过程中 Li 原子在氧化锌表面的行为、带来的效应以及相关内在的机制,对于我们理解氧化锌的 Li 掺杂有着非常重要的作用。在本小节当中,使用 Li 元素作为表面活性剂,对其在外延生长过程中在氧化锌表面的行为以及对生长所起的影响进行了研究。在进行 Li 掺杂之后,氧化锌外延薄膜的表面形貌发生了很大变化,而且还出现了 Li 诱导的 6×6 和 12×12 表面再构。采用这种方法,我们可以用来控制氧化锌的表面形貌,获得原子级平整的表面,甚至将这种方法拓展到其他极性氧化物的外延生长上。

所用的氧化锌样品为在 $\text{MgAl}_2\text{O}_4(111)$ 衬底上通过 Mg 浸润修饰得到缓冲层来外延氧极性氧化锌薄膜[18]。外延过程中故意采取未优化的 Zn/O 束流比,使得氧化锌的外延以典型的三维岛状生长进行,呈现粗糙的 ZnO 表面,为下面的研究提供模板。Li 的掺杂行为和表面活性剂效应的研究就是在这样的表面上进行的。在岛状氧化锌外延过程中利用 Li 元素作为表面活性剂诱导氧化锌的二维生长,来制备高质量 ZnO 薄膜平整表面的具体步骤如下:

1)衬底经过 750°C 高温去气后,在 250°C 下进行射频氧等离子体处理,以得到氧终止的表面;选择低温的目的是防止表面氧原子的脱附;

2)采用第三章所述的方法在适当的条件下生长氧化镁浸润层;

3)衬底温度在 400°C 沉积厚度为 10nm 的 ZnO 缓冲层,并在 700°C 温度、活性气氛下退火;退火时间为 10 分钟;

4)衬底温度在 650°C 条件下进行氧化锌外延薄膜的生长, Zn 的束流为 3×10^{14} atoms/cm²s, 射频功率为 350W, 氧气流量为 2.0 sccm;

5)在外延过程中开始进行 Li 掺杂, 掺杂量较小, 束流为 10^{11} - 10^{12} atoms/cm²s, 掺杂过程伴随随后的整个生长过程, 30 分钟以后, 即可获得平整氧化锌表面; 利用碱金属在氧化物表面的表面活性剂效应实现氧化锌薄膜的二维生长; ZnO 薄膜生长结束后, 在 750°C 温度、氧气氛下进行退火; 退火时间为 30 分钟。

CBED 测试表明该薄膜为典型的氧极性 ZnO 薄膜。利用 RHEED 对 Li 诱导的氧化锌外延过程中三维生长模式向二维生长模式的转变进行了原位的观测, 并对二维平整表面上 Li 诱导产生的表面重构进行了研究。对于 Li 在氧化锌表面的行为, 利用 X 射线光电子能谱层析技术对 Li 元素沿氧化锌表面的深度分布进行了研究, 并采用单元素标准敏感因子法对 Li 原子的浓度进行了计算。

4-2-2 Li 在氧极性氧化锌表面的表面活性剂效应

众所周知, 少量表面活性剂的使用会影响沉积原子在表面的迁移率, 从而引起薄膜生长模式的变化[7,19,20]。我们利用反射式高能电子衍射仪(RHEED)对样品进行原位观察, 发现在进行氧化锌外延的过程中 Li 掺杂前后, 外延薄膜的生长模式明显发生了变化, 由原来的三维岛状生长变为典型的二维外延生长。其结果如图 4-1 所示, 电子束入射方向分别沿着 $[1\bar{1}20]_{\text{ZnO}}$ 和 $[10\bar{1}0]_{\text{ZnO}}$ 方向。其中图 4-1(a)和(b)为氧化锌进行表面活性剂诱导外延之前的表面, 衍射图案为模糊点状图斑, 说明此时的外延为典型的三维岛状生长, 生长表面比较粗糙; 开始 Li 掺杂之后, 点状图斑逐渐演变为线状条纹。图 4-1(c)和(d) 为表面活性剂作用后 30min 的氧化锌表面, 线状的图斑说明氧化锌外延薄膜已经形成二维平整表面。这说明在这 30min 内, 外延生长完成了一个从三维 VW 生长向二维 Frank-van der Merwe (FM) 生长的转变。图中出现的清晰的菊池线和菊池带暗示着得到的氧化锌薄膜有较高的结晶质量。作为表面活性剂, Li 原子在表面的作用压制了氧化锌的三维成岛, 导致了二维生长模式的形成。

为了进一步验证生长模式的转变, 我们利用原子力显微镜对该薄膜表面活性

剂使用前后的表面形貌进行了观察, 如图 4-2 所示。图 4-2(a)为使用表面活性剂

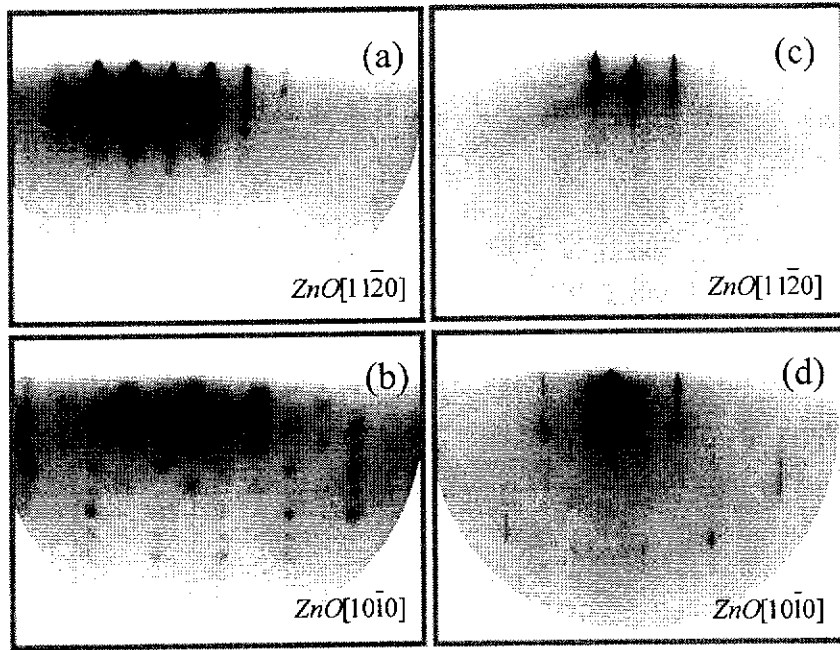


图 4-1 使用表面活性剂前后氧化锌表面的 RHEED 图样演变

之前的粗糙表面, 有大量的 ZnO 岛存在, 高和直径均为 100nm 左右, 在 5×5 平方微米范围内均方差粗糙度约为 21.031nm; 图 4-2(b)图中显示了进行 Li 掺杂之后的薄膜表面, 在 5×5 平方微米范围内的表面粗糙度仅为 1.262nm。清晰的原子层台阶大约为 0.28nm, 其高度接近一个 Zn-O 双原子层的高度(0.26nm), 显示该薄膜具有原子级平整的表面, 非常适合于微加工工艺和器件的制作, 同时也证明了 Li 的引入确实引起了外延过程中生长模式的转变。

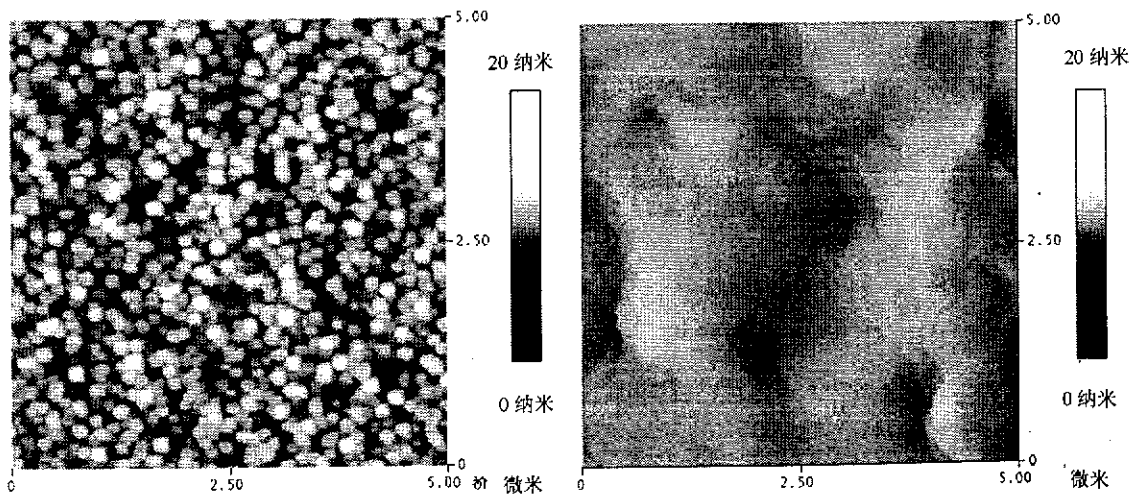
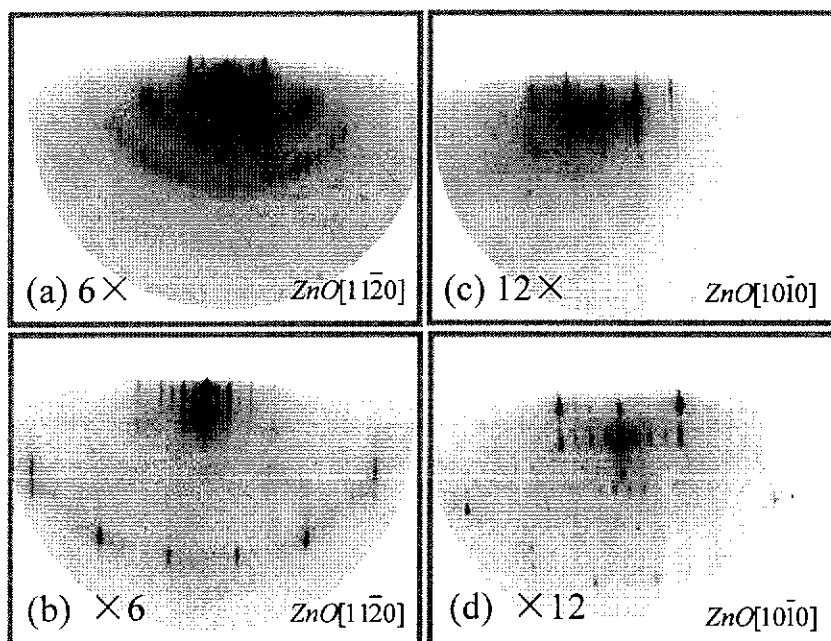


图 4-2 使用表面活性剂前后的氧化锌表面形貌变化

在诱导二维生长过程中逐渐出现的清晰的表面再构 6×6 和 12×12 说明这个平整表面是很好的有序表面。同时也是 Li 原子作用在氧极性氧化锌表面的另一个表面活性剂效应。 6×6 和 12×12 表面再构对应的 RHEED 图案如图 4-3 所示, 从中可以观察到高阶 Laue 衍射斑点和细长明锐的线状衍射图案。如图 4-3(a)和(b) 为典型的 6×6 重构图样。从中我们不仅能够看到很强的来自纤锌矿基本结构中 c 面晶格产生的布拉格衍射, 而且还能够清楚的看到表面 6×6 重构形成的超格子引起的衍射。其中两个方向上 $\frac{1}{3}$ 和 $\frac{2}{3}$ 级衍射跟 $\frac{1}{6}$, $\frac{3}{6}$ 和 $\frac{5}{6}$ 相比要更加明亮和锐利。同样, 在 12×12 重构当中, 如图 4-3 (c)和(d), $\frac{1}{4}$, $\frac{2}{4}$ 和 $\frac{3}{4}$ 级衍射比其他的衍射条纹要更加锐利一些。实际上除了 6×6 和 12×12 表面再构以外, 我们还发现了一些其他的跟 Li 相关的表面重构, 比如 6×12 和 12×6 。虽然在 GaN(000 $\bar{1}$) 表面人们已经确定了一种体心的 6×12 再构[21], 然而在这里仅仅通过 RHEED 的观测, 我们无法确定这些表面的真实结构到底是简单的 6×12 和 12×6 再构, 还是体心 6×12 和 12×6 结构, 或者仅仅是 6×6 和 12×12 两种表面畴结构的叠加出现。

图 4-3 6×6 和 12×12 表面再构对应的 RHEED 图案

表面活性剂诱导的重构总是跟活性剂原子在半导体表面的覆盖率有密切的

关系, 比如 Sb 元素在 Si(111)表面诱导的重构将随着 Sb 覆盖率的变化而发生相变[22]。对于 Li 在氧化锌表面引起的重构而言, 随着 Li 原子覆盖率的升高, 产生的表面结构也会由 12×12 转变为 6×6 。通过 X 射线光电子能谱(XPS)对重构表面的研究发现, 如图 4-4 所示, 按照 6×6 、 6×12 (或 12×6)和 12×12 的顺序, 位于 55.1eV 的 Li 的内核电子 1s 峰变得越来越弱。其中 6×6 表面的 1s 峰势最强的, 而 12×12 的峰是最弱的。XPS 的结果证实了 Li 的覆盖度和表面重构之间的关系。这和我们的 RHEED 观测结构是一致的。同时, 这一关系也为我们提供了一种非常有效的方法, 使我们能够在外延掺杂的过程中通过确认不同的表面结构来判断 Li 掺杂剂的在氧极性 ZnO 表面的相对浓度。

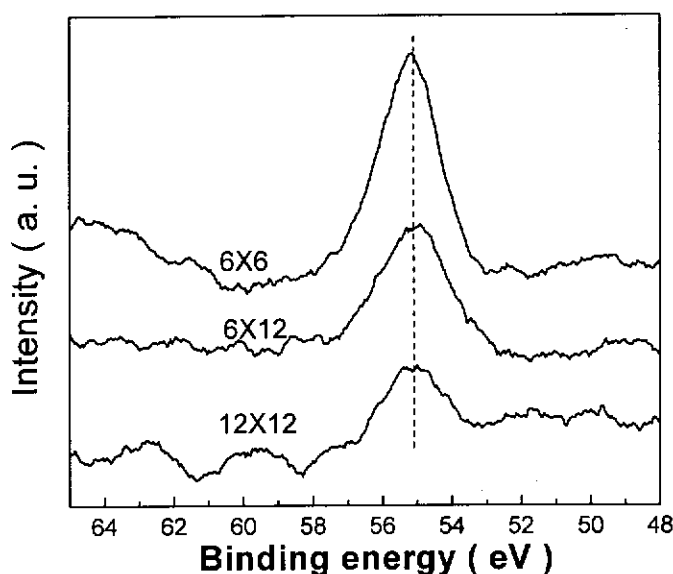


图 4-4 Li 诱导的重构表面的 X 射线光电子能谱(XPS)

对于表面活性剂诱导的外延生长来讲, 表面活性剂在薄膜中的分布是一个很重要的问题。为了研究 Li 元素在掺杂过程中在氧化锌表面的分布, 利用 X 射线光电子能谱层析技术对带有 6×6 重构的氧极性氧化锌表面进行了研究。研究发现, Li 元素富集氧化锌表面上。图 4-5 所示为在除去氧化锌最外面 7nm 厚表面的过程中记录下来的 Li 元素的内核光电子能谱。对生长结束后的原始表面而言, 相对较强的 Li1s 峰说明, 在最外层的表面具有最高的 Li 原子浓度, 约为 5.3%。在第一次剥离之后(1nm), Li1s 峰的强度迅速下降, 这反映了在这一过程中 Li 原子浓度的下降。然而在随后的三次薄层的剥离后, Li 的浓度并没有太大变化,

基本上都保持在 1.5% 左右, 约为原始表面的 $\frac{1}{3} \sim \frac{1}{4}$ 。深度分析证实了在掺杂的过程中大部分的 Li 表面活性剂原子始终浮在氧化锌最外层 1nm 左右的表面区域, 只有少量 Li 原子可以进入到薄膜内部成为掺杂原子。同时, 我们还发现了在移去最表面区域的过程中, Li 1s 结合能会从原始重构表面的 55.1eV 处向体相中的 55.6eV 能量发生蓝移。这暗示出 Li 原子在最表面处和在薄膜内部具有不同成键环境和化学态。由此, 可以认为这些在表面富集的 Li 元素是作为表面的增位原子来诱导氧化锌表面新结构的生成。目前 Li 诱导的表面重构的原子模型仍然不清楚, 还有待进一步的研究。

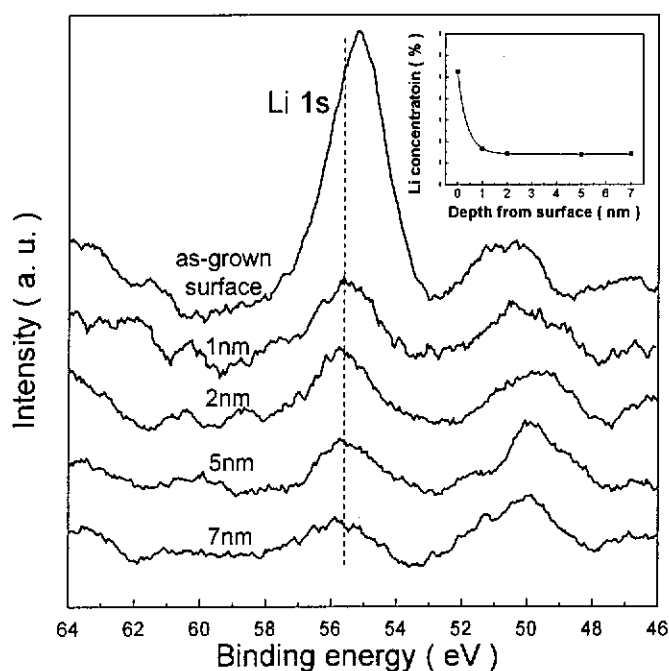


图 4-5 在除去氧化锌 7nm 表面过程中的 Li 元素的内核光电子能谱

在表面活性剂诱导生长过程中, Li 元素在极性氧化锌表面富集的一种可能的机制是静电驱动的扩散—反交换—钝化机制(DDP 模型)[23-25]。在传统的 DDP 模型中包括三个基本的过程: 1. 沉积原子在表面的扩散; 2. 新沉积的 Zn 离子和被埋在下面的表面活性剂 Li 离子的交换过程; 3. 被埋在下面的 Zn 离子和上面的 Li 离子进行的反交换过程。在 ZnO 的极性表面, DDP 过程是静电驱动的, 如图 4-6 所示。对于氧极性的氧化锌而言, 由于自发极化电场的存在, 在氧终止的 ZnO(000 $\bar{1}$)表面累积了大量的正电荷, 这样的表面是不稳定的。由于 Li⁺并不是一

个等电子缺陷, 它只带有一个正电荷, 在完成一个交换过程中(即被埋在下面的一价 Li^+ 离子取代新沉积的二价 Zn^{2+} 离子的过程), 将会引起最外层表面净电荷数的减少。当大量的内部的一价 Li^+ 都去涌向表面, 完成替换二价 Zn^{2+} 的过程时, 会极大地降低极性表面的电荷积累, 降低表面能, 使表面趋向于稳定。相反, 对于反交换过程(实际上是二价 Zn^{2+} 离子取代一价 Li^+ 离子的过程), 将会导致表面电荷累积的加剧, 必然增加极性氧化锌的表面能。因而, 在 Li 诱导的 ZnO 外延生长的过程中, 反交换过程是被明显钝化的, 否则不可能观察到 Li 元素在表面的浮游和富集。交换过程控制着 ZnO 整个生长, 导致了 Li 元素在氧极性氧化锌表面的富集和 ZnO 的二维生长。同时也正是由于 Li 原子在氧化锌表面较强的漂浮能力, 表面重构不断的出现在氧化锌薄膜外延生长的最前沿。

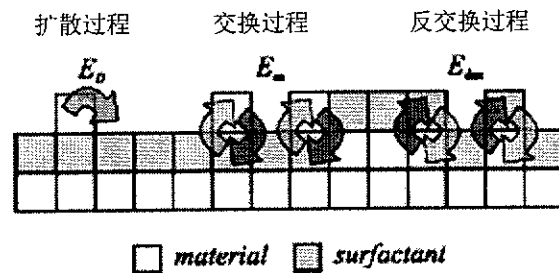


图 4-6 表面活性剂诱导的外延生长过程中静电驱动的 DDP 过程

另外我们对用 SME 方法得到的 Li 掺杂 ZnO 薄膜的低温荧光光谱进行了研究。图 4-7 为该样品的 10K 是荧光光谱。其中在 3.3738eV 处为自由激子 FX_A ,

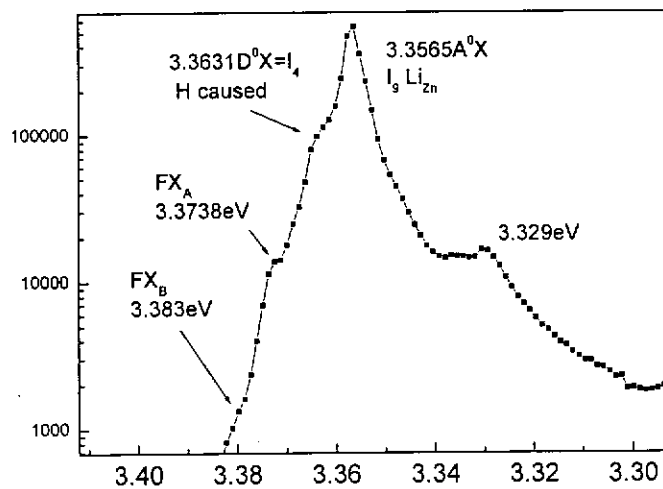


图 4-7 Li 掺杂 ZnO 薄膜的低温 10K 荧光光谱

在 3.383eV 处为自由激子 FX_B 相关的发光峰。在 3.3631eV 处为 H 在氧化锌中引起的浅施主 D^0X 。峰位最强的是和 Li 替位 Zn 引起的受主发光峰 A^0X (3.3565eV)。非常锐利的 A^0X 受主发光峰和激子发光峰以及几乎无法探测到的黄绿带发光表明该样品具有非常好的光学性能。然而和 A^0X 峰强相当的 D^0X 峰的存在可能是引起掺 Li 氧化锌导电载流子类型不稳定的原因。

总之, 在表面活性剂诱导的外延生长过程中, Li 掺杂源不仅可以有效地转变氧化锌外延生长的模式, 而且还诱导生成了 6×6 和 12×12 表面再构。Li 原子在静电作用的驱动下, 始终浮在氧化锌表面 1 纳米的范围内, 采用 DDP 模型很好的解释了这一现象。同时, 诱导产生的不同重构给我们提供了一种原位实时判定氧化锌表面相对 Li 含量的方法。

4-3 Ca 诱导的氧化锌表面再构和二维生长

4-3-1 Ca 在氧极性 ZnO 表面诱导的再构

前面我们已经提到, 高性能器件的制作和应用离不开诸如异质结和量子阱等 ZnO 纳米结构的控制生长, 那们对于外延生长这样一个表面过程而言, 对其微观过程有个清楚的认识是有必要的。表面重构作为一类最常见的表面现象, 对于外延生长的初始阶段有着十分重要的影响。如上节所述, 通过注入一些外来的元素, 在很大程度上会影响到薄膜的外延质量和掺杂剂的注入效率。比如说在 GaAs(001)表面填隙位置吸附的 Mn 原子很容易对后来的 GaAs:Mn 稀磁半导体初始阶段的生长产生影响[26]。而且人们发现两种 ZnO 极性表面具有不同的稳定机制[27-31], 这在前文第一章中已有过详细的介绍, 而表面重构可能会是一种新的可以稳定 ZnO 极性表面的机制[32,33], 就如同在 GaN 表面上一样。目前对于氧化锌重构的研究只有很少一些基于 RHEED 观察的实验研究[34-36], 其他关于 ZnO 表面重构, 尤其是氧化锌极性表面金属诱导的重构几乎没有报道。因此, 对 ZnO 极性表面几何结构的确定以及相应表面的特性的研究将有很实用的意义。

在本小节当中, 我们在 ZnO(000 $\bar{1}$)表面首次观察到了金属 Ca 表面活性剂诱导的 3×3 、 2×2 和 $p1\times 1$ 再构。运用原位的 RHEED, 扫描隧道显微镜(STM)和 X 射线光电子能谱(XPS), 再结合第一性原理全能计算, 我们研究了氧极性氧

化锌表面的诱导重构,确定了三种表面结构及其相互之间的相变过程,并建立了相关的原子结构模型。少量的钙原子诱导的 3×3 表面对应着氧化锌薄膜外延过程中的生长最前沿。在 10^{-5}mbar 的氧等离子体气压下,衬底温度由低到高对应一个典型的氧的吸附到氧的脱附的过程,在这个过程中我们发现了重构按照从 1×1 到 2×2 再到 3×3 发生转变的这样一个过程。结合 STM, RHEED 等实验观测结果和第一性原理计算,我们提出了氧极性氧化锌重构表面的钙增位原子层模型。

氧极性氧化锌薄膜是采用第三章所述的超薄纤锌矿结构 MgO 缓冲层法控制生长获得的[37]。采用合适的 Zn/O 束流比获得平整表面以后,氧化锌以 4nm/min 的速度在 650°C 进行外延生长。氧等离子体采用 350W 的功率和 1.8sccm 的流量, Zn 束流采用 $5.0\times 10^{14}\text{ atoms/cm}^2\text{s}$ 。诱导过程是在外延进行的过程中通过短时间的表面活性剂 Ca 注入来实现的。诱导之后马上就会出现 3×3 结构的 RHEED 衍射图样。Ca 的束流比 Zn 的束流小一到两个数量级,注入的时间为一到数秒取决于束流大小。此后的继续外延并不会改变氧化锌的生长模式和表面重构的形貌。为了进行深入的研究,我们故意将这种重构表面暴露大气,然后利用超高真空 STM 对表面相变和表面原子结构进行研究;并且利用 XPS 对表面活性剂元素在表面附近的分布,以及对于重构的形成所起的作用进行了分析探讨。

氧化锌重构表面的结构演化的 RHEED 观测如图 4-8 所示,电子束入射方向分别沿着 $[11\bar{2}0]_{\text{ZnO}}$ 和 $[10\bar{1}0]_{\text{ZnO}}$ 方向。在 RHEED 衍射图案中,我们可以清楚的看到锐利的菊池线和菊池带,这表明外延得到的 ZnO 表面为结晶质量较好的有序表面。在 1×1 ZnO $(000\bar{1})$ 表面上,如图 4-8(a)所示,可以观察到带有高阶劳厄衍射带的狭长锐利的线状衍射花样。图(b)为诱导产生的 3×3 重构表面的衍射图斑。在这套图斑中存在两套衍射斑点,一套为来自纤锌矿结构氧化锌 c 面内基本格子产生的强烈的布拉格衍射条纹,另一套为 3×3 重构表面超格子产生的分数衍射条纹,两套格子叠加在一起。无论是重构超格子还是 1×1 基本格子引起的衍射条纹都是狭长而锐利。众所周知,少量的表面活性剂可以降低增位原子在表面的迁移率,降低外延薄膜的表面能[7,19,20]。在外延过程中,使用钙原子作为表面活性剂后,可以发现线状 RHEED 图斑比使用前变得更加锐利。这表明二维层状生长得到进一步加强。而且,我们发现即使经过多次高温退火过程或者继续进行长时

间氧化锌外延生长, 得到的 3×3 重构表面的 RHEED 图斑除了强度上略有改变外并没有其他任何变化。

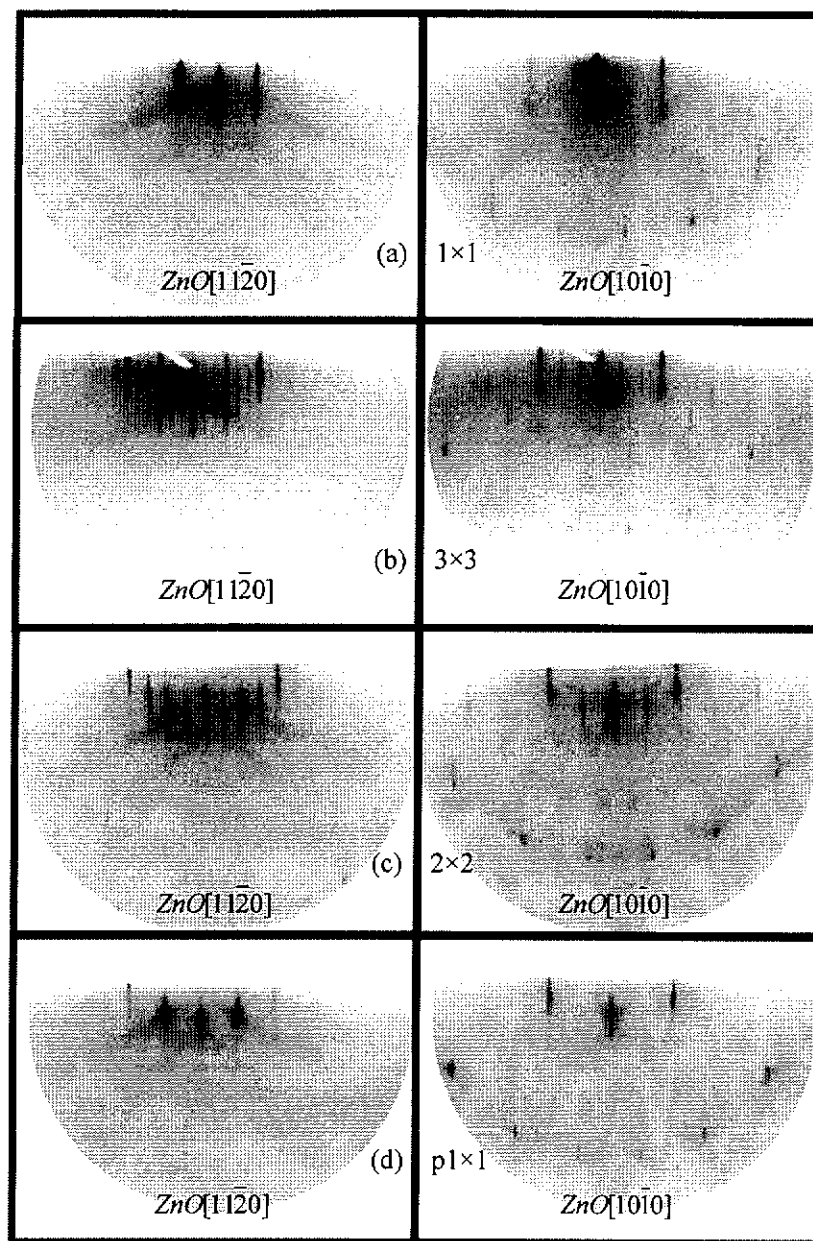


图 4-8 氧化锌重构表面结构的 RHEED 演化

在 10^{-5} mbar 量级的氧等离子体气压下, 由于活性氧原子在氧化锌表面的吸附行为基本上满足典型的等压吸附曲线, 也就是说跟温度强烈相关, 当温度升高时, 氧在 ZnO 表面的覆盖率则降低。因而, 氧化锌重构表面及其相互之间的相变过程对于衬底温度变得非常敏感。当温度高于 600°C 时(对应着缺氧条件), 3×3 重构处于相对稳定的状态, 此时的氧化锌表面将对应一个典型的富金属状态。当温

度降低到 600℃ 以下时, 3×3 重构将会部分的或者全部的转化为 2×2 结构。如果温度升回到 600℃ 以上, 所有的 2×2 重构将会变回到原来的 3×3 结构。如图 4-8(c) 所示为 500℃ 时 2×2 表面的 RHEED 图斑。另外, 在 350℃ 左右, 存在着另外一个可逆相变过程。这个过程跟氧的吸附有着强烈的关系。在这个温度之下, 在 10^{-5} mbar 气压条件下, 氧的吸附作用压制住了氧的脱附作用, 并且在吸附-脱附动态平衡过程中起决定性作用。此时, 2×2(或者 3×3) 表面结构就会向氧吸附形成的 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 结构转变。这可以认为是一种表面原子的有序无序转变。然而, 如果在衬底温度降到 350℃ 之前, 关闭氧等离子体并迅速将气压抽到很好的超高真空条件下, 2×2(或者 3×3) 表面再构即使是在室温条件下也可以稳定地保持很长时间。由于在超高真空条件下缓慢的吸附也是不可避免的, 因而, 2×2(或者 3×3) 表面最终还是会转变成无序的 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 结构, 如图 4-8(d) 所示。对于种种吸附表面, 比如故意暴露大气的表面(为随后的 STM 和 XPS 研究作准备), 当重新传入真空中进行去气处理时, 如果温度超过 350℃, $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 结构仍然会变回典型的 2×2 结构。

4-3-2 Ca 诱导 ZnO 重构的表面结构研究

为了进一步研究重构表面的原子结构, 将带有 3×3 重构的氧化锌样品传入带有低能电子衍射(LEED)的扫描隧道显微镜系统。当升温至 500℃ 去气, 经过 350℃ 时, ZnO 表面从 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 向 2×2 表面结构的转变再一次得到 LEED 观测的验证。得到氧化锌 2×2 表面结构后, 我们进行了 STM 研究。4-9(a)所示为 2×2 表面原子分辨的 STM 图像。从图像的线剖面图来看, 箭头所指的相邻原子间的平均距离约为 0.658 nm, 刚好为纤锌矿氧化锌 c 面内晶格常数 $a=0.32\text{nm}$ 的两倍。从线剖面图中可以看出台阶的高度大约为 0.29 nm, 跟两个相邻 Zn-O 双原子层在 c 轴方向的距离相吻合。同时还发现, 只有在扫描偏压为 -1.0V 到 -1.3V 之间, 才可以得到清晰的 2×2 表面结构。由此可以判断, 图中得到的亮点对应于表面占据电子态, 即产生的隧道电流从氧化锌表面流向 STM 针尖。当我们将衬底温度继续升至 600℃-650℃ 时, 3×3 表面结构将会形成并且和 2×2 重构共同存在。当温度升高到 650℃ 以上, 只剩下典型的 3×3 再构。4-9(b)所示为 3×3 表面再构原子分辨的 STM 图像。扫描偏压只有在 +1.0V 到 +2.0V 时, 才可以得到清晰的 STM 图像, 图中亮点对应的是空电子态, 产生的隧道电流由 STM 针尖流向氧化锌 3×3 表面。从线剖面图中我们可以看到, 相邻两个原子之间的距离接近于氧化锌 c 面内晶格

常数 a 的三倍。考虑到不同真空系统热偶单元测温的差异, 氧化锌表面升温降温过程中出现的可逆相变过程, LEED 的观测结果和 RHEED 观测完全一致。

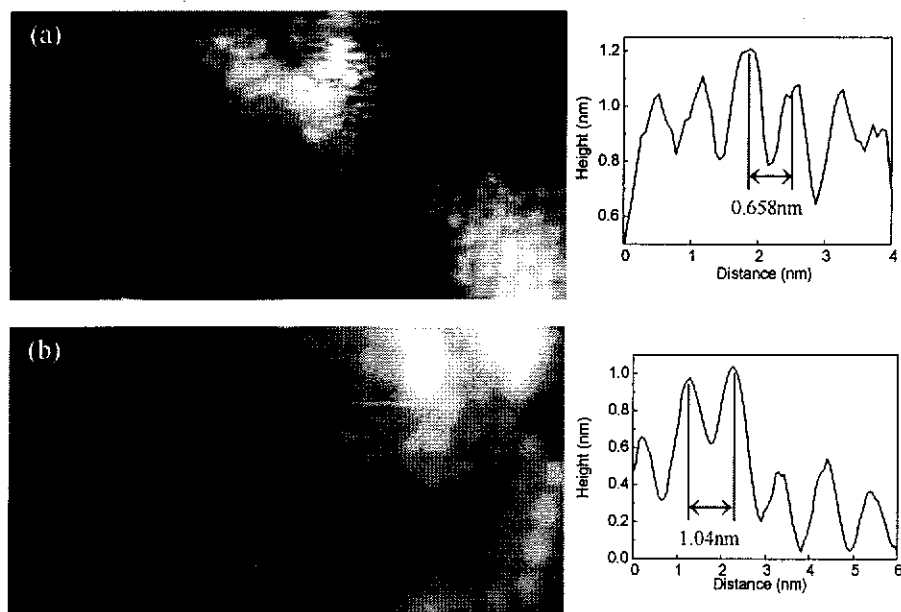


图 4-9 3×3 和 2×2 重构表面原子分辨的 STM 图像和线剖面图

为了确定观察到的重构的结构模型, 首先要解决的一个问题就是参与到重构表面的钙原子的数量。我们采用 X 射线光电子能谱技术对于氧化锌表面沿深度方向钙元素的浓度分布进行了分析。选用的样品为在 Ca 诱导重构后又外延 200nm 本征氧化锌, 并且仍然具有 3×3 表面的氧化锌薄膜。在使用 Ar^+ 的方法去除样品表面最外层 5nm 过程中记录下的一系列内核光电子能谱, 如图 4-10 内小图所示。图 4-10 内小图中(a)曲线中结合能分别位于 347.4eV 和 351.0eV 的 $\text{Ca}2p_{1/2}$ 和 $\text{Ca}2p_{3/2}$ 两个较强的峰证明了生长得到的重构表面上存在 Ca 原子。考虑到仪器当中光电子逃逸深度为数纳米(不超过 10nm)。则在逃逸深度之内利用单元素敏感因子法推算得到生长表面的 Ca 原子的平均浓度为 2.6%。第一次溅射掉最外层表面的 1nm 深度的 ZnO 层后, 发现 Ca 元素的 2p 峰迅速下降, 如小图中(b)曲线, 对应的 Ca 原子浓度的迅速降低。当继续溅射到距原始表面 3nm 的地方时, 如(c)曲线, 几乎已经看不到 Ca 元素的信号。当溅射到距原始表面 5nm 的地方时, 如(d)曲线, Ca 原子浓度低达 0.3%, 已经低于仪器的探测极限。从图 4-10 我们可以看出, 随着深度的增加, Ca 原子浓度以 E 指数的形式减少。对于 Ca 原子的绝对量而言, 大部分原子富集在氧化锌表面最外层的 1nm 以内(大约 5 个 Zn-O 双原子层)。考虑到 Ca 原子的 E 指数分布, 最外面的一个 Zn-O 双原子层当中会

具有更高的 Ca 原子浓度。大量的 Ca 原子富集在 ZnO(000 $\bar{1}$) 表面, 为我们提供了一种基于富 Ca 结构的氧化锌表面再构的可能性。

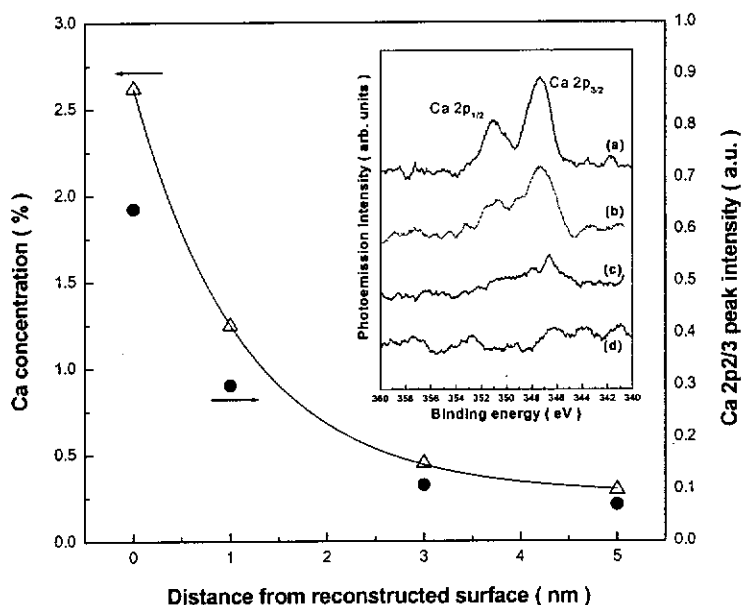


图 4-10 Ca 原子浓度随表面深度的分布情况,

(小图为除去样品表面最外层 5nm 过程中记录下的一系列内核光电子能谱)

Ca 原子作为表面活性剂在近表面区域的富集对于重构的形成起了非常重要的作用。Ca 元素作为一种主要的杂质存在于氧化锌体材料当中, 人们已经有过广泛的研究[38-40]。和我们实验中 Ca 原子在薄膜表面的大量富集相比, 体相中的均匀分布的 Ca 原子向表面富集的数量不足以诱导表面重构的生成。Ca 在氧化锌表面诱导生成的再构可以降低极性表面的表面能, 稳定极性氧化锌表面。我们仍然可以用表面活性剂诱导外延生长过程中的扩散—反交换—钝化模型(diffusion-deexchange-passivation model-DDP model)去解释 Ca 原子在氧极性氧化锌表面的行为。生长过程可以认为存在着三个典型的步骤: 1.新沉积的 Zn 原子在氧化锌表面的扩散; 2.新沉积的锌离子与下面的 Ca 离子进行交换; 3.下面的锌离子与上面的 Ca 离子进行反交换。可以证明正交换过程决定着整个 ZnO 的生长过程, 而反交换过程被钝化。否则我们不会在外延 200 纳米的本征 ZnO 表面上观察到 Ca 元素的存在。正是由于 Ca 表面活性剂在氧化锌表面很强的浮游能力, 在生长的最前沿, 重构表面才可以在生长过程中不断的保持下去。

和其他一些与外来增位原子相关的表面重构相类似, 根据 STM 实验观察,

我们考虑了一些基于钙在氧终止氧化锌表面形成增层原子的模型。根据 Ca 原子在氧化锌表面的覆盖率的不同, 我们提出了不同的重构表面的原子结构模型, 如图 4-11 所示。当 Ca 的覆盖率大于等于 1.0 时, 如图 4-11(a)所示, Ca 增位原子位于 Ca 增层原子的 H3(或者 T4)位在氧化锌表面形成了 3×3 超格子, 此时 Ca 元素的覆盖率为 1.1, 对应一个高温条件下典型的富钙缺氧条件。根据实验现象: 降温将导致氧吸附增加, 并导致 Ca 向表面富集的减少, 由此我们构建了氧化锌表面的 2×2 结构。如图(b)所示, 在 Ca 增层原子的 H3(或者 T4)位上周期性吸附 O 增位原子, 在氧化锌表面构成了 2×2 超格子。此时 Ca 原子在表面的覆盖率为 1.0。当 Ca 的覆盖率小于 1.0, 顶位 Ca 增层原子不足一个单原子层时, 如图(c)所示, 就会形成另外一种 3×3 结构。即在氧化锌氧终止层上, 顶位 Ca 增原子和周期性 H3(或者 T4)位 Ca 增原子形成 3×3 超原胞, Ca 的覆盖率为 0.78。当 3×3 向 2×2 的结构转变发生后, 一种新的 2×2 结构便形成了。这种结构由 Ca 增层原子的周期性空位缺陷或者是周期性被氧原子替换所形成, 其中 Ca 原子的覆盖率为 0.75。关于这些表面原子结构稳定性的第一性原理计算正在进行中, 并将结合实验结果共同推导出表面重构的原子结构。

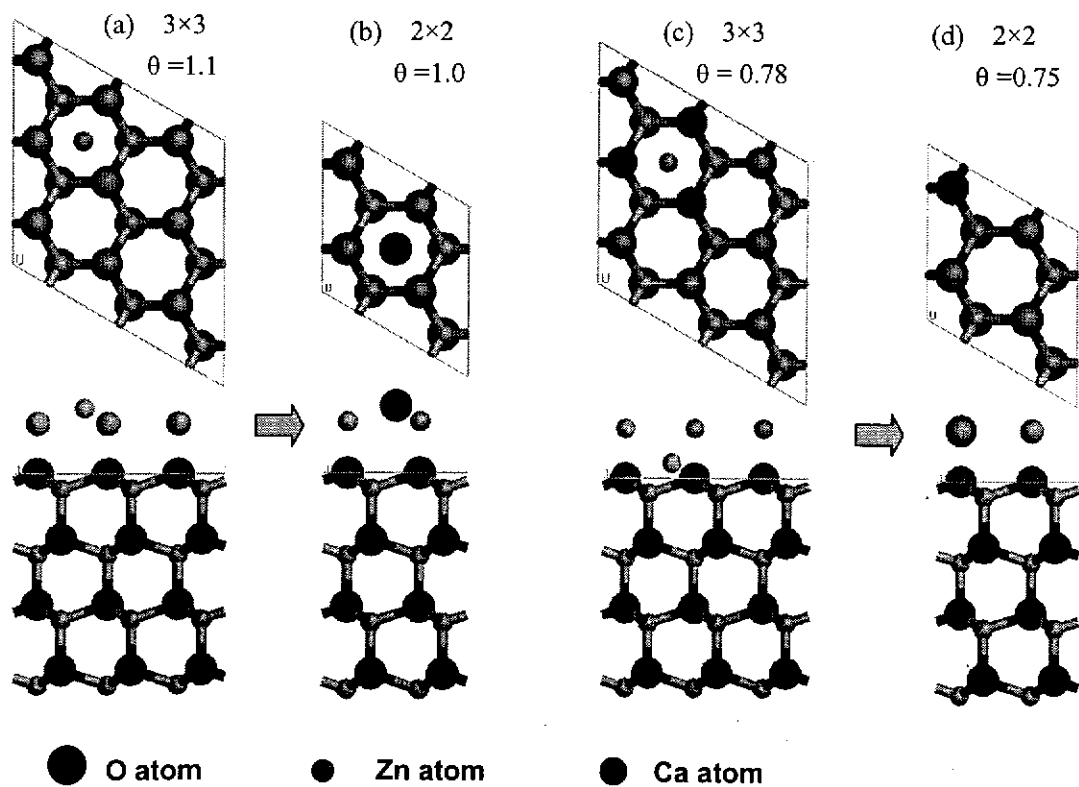


图 4-11 氧极性氧化锌重构表面的原子结构模型

4-4 小结

利用金属 Li 或 Ca 在氧化锌表面的表面活性剂效应, 在氧化锌薄膜的外延过程中, 实现了氧化锌薄膜由岛状生长模式向二维生长模式的转变, 从而获得了有利于器件制作的原子级平整的氧化锌表面, 有效解决了目前氧化锌异质外延过程中的三维成岛问题, 并提高了氧化锌薄膜的结晶质量。在研究过程中, 还发现了两个典型的表面活性剂效应: 三维生长模式向二维生长模式的转变和诱导产生的表面重构。利用反射式高能电子衍射、原子力显微镜和 X 射线光电子能谱等技术, 我们发现表面活性剂在氧化锌外延的过程中总是悬浮在氧化锌最外层表面 1nm 以内的深度, 并且不断的诱导着表面重构的生成。基于这样的实验结果, 提出了一种扩散-反交换-钝化机制, 很好地解释了这一现象。同时利用扫描隧道显微镜对于 Ca 诱导的表面再构的原子结构进行了深入的研究, 首次获得了氧极性氧化锌表面再构原子分辨的 STM 图像, 并且结合第一性原理计算, 提出了相应的重构表面的原子结构模型。

参考文献

- [1] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S. F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma and M. Kawasaki, *Nature Material* 4, 42 (2005).
- [2] D. M. Bagnall, Y. F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, S. Koyama, M. Y. Shen and T. Goto, *Appl. Phys. Lett.* 70, 2230 (1997).
- [3] Z. K. Tang, G. K. L. Wong, P. Yu, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma and Y. Segawa, *Appl. Phys. Lett.* 72, 3270 (1998).
- [4] S. C. Erwin and A. G. Petukhov, *Phys. Rev. Lett.* 89, 227201 (2002).
- [5] O. Dulub, U. Diebold and G. Kresse, *Phys. Rev. Lett.* 90, 016102 (2003).
- [6] A. Wander, F. Schedin, P. Steadman, A. Norris, R. McGrath, T. S. Turner, G. Thornton and N. M. Harrison, *Phys. Rev. Lett.* 86, 3811 (2001).
- [7] M. Copel, M. C. Reuter, E. Kaxiras and R. M. Tromp, *Phys. Rev. Lett.* 63, 632 (1989).
- [8] B. Voigtlander and A. Zinner, *J. Vac. Sci. Technol. A* 12, 1932 (1994).
- [9] L. H. Chan and E. I. Altman, *Phys. Rev. B* 63, 195309 (2001).
- [10] K. Schroeder, A. Antons, R. Berger and S. Blugel, *Phys. Rev. Lett.* 88, 046101 (2002).
- [11] N. Paul, H. Asaoka, J. Myslivecek and B. Voigtländer, *Phys. Rev. B* 69, 193402 (2004).
- [12] T. Schmidt, R. Kroger, J. I. Flege, T. Clausen, and J. Falta, A. Janzen, P. Zahl, P. Kury, M. Kammler and M. Horn-von Hoegen, *Phys. Rev. Lett.* 96, 066101 (2006).
- [13] T. Schmidt, J. Falta, G. Materlik, J. Zeysing, G. Falkenberg and R. L. Johnson, *Appl. Phys. Lett.* 74, 1391 (1999).
- [14] M. G. Wardle, J. P. Goss and P. R. Briddon, *Phys. Rev. B* 71, 155205 (2005).
- [15] E. C. Lee and K. J. Chang, *Phys. Rev. B* 70, 115210 (2004).
- [16] B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Strassburg, M. Dworzak, U. Haboeck and A. V. Rodina, *Phys. Stat. Sol. (b)* 241, 231(2004).

- [17] O. Lopatiuk, L. Chernyak, A. Osinsky and J. Q. Xie, *Appl. Phys. Lett.* 87, 214110 (2005).
- [18] Z. Q. Zeng, Y. Z. Liu, H. T. Yuan, X. L. Du, Q. K. Xue and Z. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* 90, 081911(2007).
- [19] G. Feuillet, H. Hamaguchi, K. Ohta, P. Hache, H. Okumura and S. Yoshida, *Appl. Phys. Lett.* 70, 1025 (1997).
- [20] C. R. Wang, B. H. Müller, E. Bugiel, T. Wietler, M. Bierkandt, K. R. Hofmann and P. Zaumseil, *J. Vac. Sci. Technol. A* 22, 2246 (2004).
- [21] A. R. Smith, R. M. Feenstra, D. W. Greve, J. Neugebauer and J. E. Northrup, *Appl. Phys. A* 66, S947 (1998).
- [22] V. K. Paliwal, A. G. Vedeshwar and S. M. Shivaprasad, *Sol. Stat. Commun.* 127, 7 (2003).
- [23] K. Schroeder, B. Engels, P. Richard and S. Blugel, *Phys. Rev. Lett.* 80, 2873 (1998).
- [24] D. Kandel and E. Kaxiras, *Phys. Rev. Lett.* 75, 2742 (1995).
- [25] V. Cherepanov, S. Filiomonv, J. Myslivecek and B. Voigtlander, *Phys. Rev. B* 70, 085401 (2004).
- [26] Steven C. Erwin and A. G. Petukhov, *Phys. Rev. Lett.* 89, 227201 (2002).
- [27] A. Wander, F. Schedin, P. Steadman, A. Norris, R. McGrath, T. S. Turner, G. Thornton and N. M. Harrison, *Phys. Rev. Lett.* 86, 3811 (2001).
- [28] O. Dulub, U. Diebold and G. Kresse, *Phys. Rev. Lett.* 90, 016102 (2003).
- [29] O. Dulub, L. A. Boatner and U. Diebold, *Surf. Sci.* 519, 201 (2002).
- [30] G. Kresse, O. Dulub and U. Diebold, *Phys. Rev. B* 68, 245409 (2003).
- [31] B. Meyer and D. Marx, *Phys. Rev. B* 67, 035403 (2003).
- [32] A. R. Smith, R. M. Feenstra, D. W. Greve, J. Neugebauer and J. E. Northrup, *Phys. Rev. Lett.* 79, 3934 (1997).
- [33] Q. K. Xue, Q. Z. Xue, R. Z. Bakhtizin, Y. Hasegawa, I. S. T. Tsong and T. Sakurai, *Phys. Rev. Lett.* 82, 3074 (1999).
- [34] Z. X. Mei, X. L. Du, Y. Wang, M. J. Ying, Z. Q. Zeng, H. Zheng, J. F. Jia, Q. K.

Xue and Z. Zhang, Appl. Phys. Lett. 86, 112111 (2005).

[35] Y. F. Chen, H.-J. Ko, S.-K. Hong and T. Yao, Appl. Phys. Lett. 76, 559 (2000).

[36] K. Iwata, P. Fons, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara, K. Nakahara and H. Takasu, Phys. Status Solidi A 180, 287 (2000).

[37] H. Kato, K. Miyaomoto, M. Sano and T. Yao, Appl. Phys. Lett. 84, 4562 (2004).

[38] U. Diebold, L. V. Koplitz and O. Dulub, Appl. Surf. Sci. 237, 336 (2004).

[39] L. Fiermans, E. Arys, J. Vennik and Maenhout-Van der Vorst, Surf. Sci. 39, 357 (1973).

[40] R. Leysen, B. J. Hopkins and P. A. Taylor, J. Phys. C: Solid State Phys. 8, 907 (1975).

第五章 结 论

本论文利用射频等离子体辅助的分子束外延系统、反射式高能电子衍射和透射电子显微镜等技术系统地研究了在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ 衬底上制备具有平整表面的、高质量的单一极性 ZnO 单晶薄膜, 深入探讨了异质外延过程中的表面、界面过程。内容主要分为如下两个部分:

在论文的第一部分中, 从衬底的表面结构和处理方法出发, 系统研究了生长条件对氧化镁缓冲层的影响, 详细分析了界面处氧化镁的多种微观结构, 从实验上确定了其可能存在的结构形式, 包括纤锌矿结构、岩盐结构、浸润层结构和 Stacking-fault 结构, 并发现在近热力学平衡外延条件下, 衬底生长方向的周期性势场对于亚稳态氧化镁结构的形成具有决定性的影响; 探讨了各种 MgO 相结构的选择生长及其与 ZnO 极性选择的关系, 比如纤锌矿和 SF 结构 MgO 上可以获得 O 极性 ZnO, 而岩盐 MgO 上则生成 Zn 极性 ZnO 薄膜; 还对各种 MgO 结构对氧化锌薄膜中应力的释放进行了分析, 发现单畴岩盐 MgO 结构对于氧化锌中应力的释放起到的作用最明显; 并且确定了岩盐 MgO 上生长 ZnO 缓冲层时的结构转变, 提出了相应的相变诱导极性转变的微观机制来解释 Zn 极性氧化锌薄膜的选择生长。

在论文第二部分中, 国际上首次在氧化锌薄膜的外延过程中利用金属 Li 或 Ca 的表面活性剂效应, 改变了氧化锌薄膜的岛状生长模式, 提高了氧化锌薄膜的结晶质量, 实现了表面的二维生长, 从而获得有利于器件制作的原子级平整的氧化锌表面。还探讨了外延过程中产生的两个典型的表面活性剂效应: 三维生长模式向二维生长模式的转变和诱导产生的表面重构。利用反射式高能电子衍射、原子力显微镜和 X 射线光电子能谱等技术, 发现在氧化锌外延的过程中表面活性剂总是悬浮在氧化锌最外层表面 1nm 以内的深度, 并且不断的诱导着表面重构的生成。基于这样的实验结果, 提出了一种静电驱动的扩散-反交换-钝化机制, 很好地解释了这一现象。同时利用扫描隧道显微镜对于 Ca 诱导的表面再构的原子结构进行了深入的研究, 首次获得了氧极性 ZnO 表面再构的原子分辨 STM 图像, 并且结合第一性原理计算, 提出了相应重构表面的原子结构模型。