

第一章 序 言

1-1 研究意义

近年来,基于对未来光电子工业中短波长光电子器件发展的需要,人们对第三代半导体材料比如 GaN、ZnO 和 SiC 等给与了极大的关注。和第一代 Si、Ge 半导体和第二代 GaAs、GaP 等材料相比[图 1-1],第三代半导体最重要的物理特性就是具有更宽的禁带[1],适合于制作蓝光、紫光甚至紫外的光电子器件。其中自从 1992 年日本科学家制造出第一个 GaN 发光二极管以来,相关的外延生长和器件制作技术已经有了重大突破,并且蓝光二极管,蓝光照明及蓝光激光二极管等方面已经开始逐步走向应用[2]。ZnO 作为一种直接跃迁型 II-VI 族半导体,禁带宽度为 3.37eV。由于其很高的自由激子结合能(60meV),激子的稳定性使得 ZnO 更易在室温或更高温度下实现高效率的激光发射。由于氧化锌具有比较大的化学键结合能,这使得氧化锌在激光激励的过程中具有较大的破坏临界值,有利于制作稳定可靠的激光二极管。并且 ZnO 还可以通过和 Mg、Cd 等金属元素结合生成两元或者是三元半导体固溶体(ZnMgCd)O,可以调节禁带宽度从 2.3eV 到 4.3eV[3-5]。因此可以通过调节金属元素在 ZnO 固溶体中的比例来获得波长从黄绿光带到紫外范围的光谱。利用氧化锌 c 轴方向极性引起的自发极化电场,通过巧妙的设计,还可以在异质结中获得高迁移率的二维电子气,从而在高频大功率场效应管上有潜在的应用。ZnO 已成为继 GaN 后又一重要的宽禁带半导体材料,在制备低阈值、高效率的短波长光电子器件方面比如蓝光发光二极管,紫外-蓝光激光二极管,紫外探测器等方面有着极为广阔的应用前景[6-9]。同时,ZnO 作为第三代半导体材料中重要的一员,具有多种优越性能,在透明导电膜、表面声波器件及压电陶瓷等方面有着广泛的应用。

在 1996 年之前的几十年里,关于氧化锌半导体的研究一直有零星的报道。在 1996 年,香港和日本科学家第一次报道了关于 ZnO 微晶结构薄膜在室温下光泵浦紫外受激发射[10],立即引起了强烈反响,这种材料马上引起了人们广泛关注。1997 年,人们报道了在室温下 ZnO 薄膜在三倍频 YAG 激光的激发下产生近紫外激光[11,12],并发现 ZnO 具有激光阈值低和高温工作等优点,跟 GaN 相比更适合做高温大功率器件。1997 年 5 月,《Science》以“Will UV Lasers Beat the Blues?”为题对此研究进行了相关评述[13]。由此,一个研究 ZnO 的热潮在全世

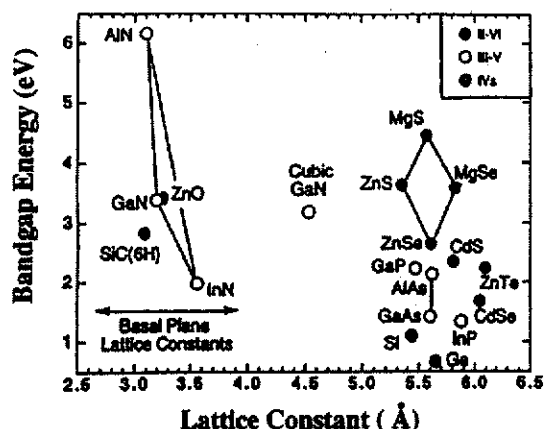


图 1-1 三代半导体材料禁带宽度和晶体结构常数[1]

界范围内得以迅速形成。1998 年, 美国西北大学也报道了 ZnO 材料通过自形成谐振腔实现受激发光的现象[14]。同年 T. Yao 研究小组也报道了利用 MBE 生长的 ZnO 薄膜的激子发射温度可达到 550K[8]。随着研究的不断深入, 2000 年, A. Ohtomo 等人制作出了 ZnO/(Mg,Zn)O 量子阱并观察到激子发射, 其最低室温光泵阈值密度约为 $11\text{kW}/\text{cm}^2$ [4]。同时, 除了光谱性质的研究外, 对于如何克服氧化锌薄膜中氧空位的形成及其引起的导电性能的自补偿效应, 对于如何实现氧化锌的 p 型掺杂也进行了大量的研究工作[15-18]。尤其是 2005 年, 日本东北大学 Kawasaki 研究小组在 $\text{ScAlMgO}_4(111)$ 衬底上获得高质量的氧化锌薄膜, 并利用氮元素作为掺杂剂实现了氧化锌的 p 型掺杂后, 做出了第一个肉眼可辨的发蓝光的氧化锌发光二极管, 极大地推动了氧化锌光电子器件的研究进展[19], 使得人们离氧化锌的器件制作和相关应用更近了一步。

1-2 ZnO 的基本结构和性质

1-2-1 ZnO 的基本结构和性质

氧化锌是一种具有六角纤锌矿结构的 II-VI 族半导体。与 GaAs、GaN 等可以具有纤锌矿和闪锌矿两种稳定结构的半导体材料不同, 在常温常压下 ZnO 只有纤锌矿这样一种热力学稳定结构, 如图 1-2 所示。空间群为 $P6_3MC(186, 6mm)$, 晶格常数 $a=b=3.2496\text{\AA}$, $c=5.2065\text{\AA}$ 。每个锌原子与四个氧原子形成四面体型配位, 同时每个氧原子也与四个锌原子形成四面体配位。对于以 sp^3 共价键结合的半导体来说, 这种配位方式是一种很典型很稳定的配位方式。在这种结构中,

在层内, O 原子和 Zn 原子六角密排方式结合, 沿 $\langle 0001 \rangle$ 方向, 两种原子层交替排列, 按照一种 $\cdots AaBbAaBb\cdots$ 的密堆积顺序堆积, 只是两套密堆积结构沿 c 轴有 $0.617c$ 的平移。但是由于氧化锌的共价键包含有离子键成分, 在高压或者应力等一些特殊状态下, 氧化锌可能以闪锌矿或者岩盐结构亚稳相的形式出现。比如, 在立方结构的衬底上通过异质外延的方式可以获得亚稳态的闪锌矿 ZnO [20]。常温下, 9GPa 的等静压力就可以使氧化锌由纤锌矿结构转变成岩盐结构 [21]。

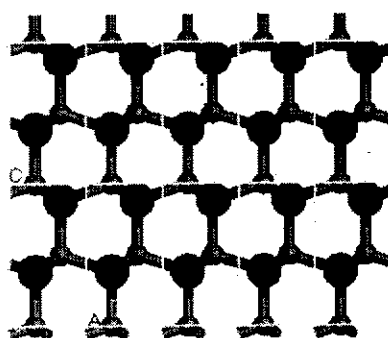


图 1-2 纤锌矿 ZnO 结构 c 轴方向侧视. (大球表示 O 原子, 小球表示 Zn 原子)

氧化锌拥有 3.37eV 的直接带隙。计算得到的氧化锌能带结构以及纤锌矿结构对应的布里渊区如图 1-3 所示[22], 无论是从理论计算的价带还是从角分辨光电子能谱测得的能带结构, 人们发现 Zn3d 电子对于 s 波 p 波形成的价带结构有着不可忽略的贡献。另外, 氧化锌较大的结合能和比较高的熔点暗示出 Zn-O 具有较强的键强度, 同时比较大的激子结合能使得激子即使在室温或更高的温度下

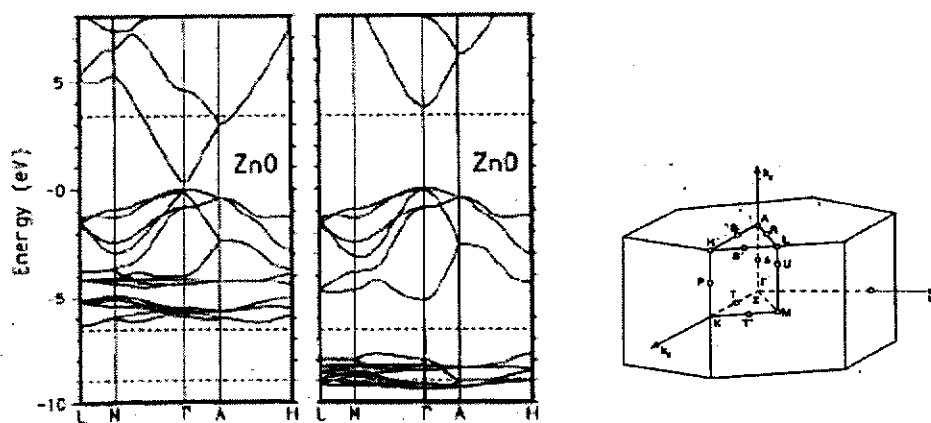


图 1-3 氧化锌能带结构以及纤锌矿结构对应的布里渊区[22]

也具有很好的稳定性。对于非掺杂的氧化锌材料, 往往由于其中存在氧空位、锌填隙或者氢的施主能级, 会出现自补偿效应, 材料则会体现出 n 型电导特性。这些引起自补偿的缺陷能级一般位于导带下大约 0.01-0.05eV 处, 为典型的浅施主能级。氧化锌材料中载流子的有效质量跟结晶质量相关, 其中电子的有效质量为 $0.24m_0$, 空穴的有效质量为 $0.59m_0$ 。氧化锌单晶中电子的迁移率通常在 $100\text{-}200\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, 空穴的迁移率一般不超过 $50\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 。其他的一些基本特性如表 1-1 所示。

表 1-1 氧化锌的基本性质[23]

材料	纤锌矿 ZnO	纤锌矿 GaN	闪锌矿 GaAs
晶格常数 $a(\text{\AA})$	3.2496	3.189	5.642
晶格常数 $c(\text{\AA})$	5.2065	5.185	—
c/a 比率	1.602	1.626	
u 值	0.345	0.376	
密度(g/cm^3)	5.606	6.095	5.307
熔点($^{\circ}\text{C}$)	2248	1973	1511
热导率($\text{W}/\text{cm}\cdot\text{K}$)	0.6,1-1.2	1.3	0.54
线性热膨胀系数(K^{-1})	$a:6.5\times 10^{-6}$ $c:3.0\times 10^{-6}$	$a:5.59\times 10^{-6}$ $c:7.75\times 10^{-6}$	6.0×10^{-6}
静介电常数	8.656	10.4	13.18
折射率	2.029	2.67	3.3
带隙(eV)	3.37(直接)	3.39(直接)	1.424(直接)
本征载流子浓度(cm^{-3})	$<10^6$		2×10^6
激子结合能(meV)	60	25	4
电子有效质量	$0.24m_0$	$0.22m_0$	$0.067m_0$
常温低 n 型电导电子霍尔迁移率($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	200	500	9200
空穴有效质量	$0.59 m_0$	$0.96 m_0$	$(m_p)_i:0.082$ $(m_p)_h:0.45$
常温低 p 型电导空穴霍尔迁移率($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	5~50	130	320

1-2-2 ZnO 的极性

由于氧化锌的共价键含有离子键成分, 锌离子和氧离子形成的正负电荷中心不重合, 使得锌氧形成的四面体偏离正四面体, 如图 1-4 所示。其中 O-Zn-O 键角为 108.44° , 偏离正四面体的 109.28° 。正负电荷中心的分离导致电偶极矩的产生, 从而产生极性。这跟纤锌矿结构的 ZnO 在 c 轴方向的对称性破缺有关: 来源于 ZnO 晶体结构在 $\langle 0001 \rangle$ 方向上缺乏对称反演中心。

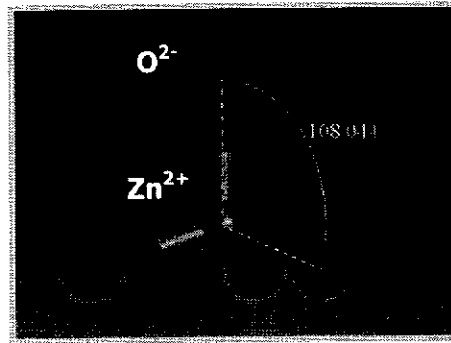


图 1-4 纤锌矿 ZnO 结构当中锌氧四面体偏离正四面体

这表明, 与 GaN 相似, ZnO 在 c 轴方向具有很强的极性。因此, 在 c 平面内, 将会出现两种不同的表面, 一种为 Zn 终止的表面(Zn 原子三个键斜向下与氧原子成键, 一个键垂直向上悬空), 另一种为 O 终止的表面(O 原子三个键斜向下与 Zn 原子成键, 一个键垂直向上悬空), 也分别称为 Zn 极性或 O 极性。它们分别对应于 $[0001]$ 和 $[000\bar{1}]$ 两个方向, 如图 1-5 所示。当纤锌矿的 ZnO 沿 c 轴方向外延生长时, 薄膜的极性会对材料的各种性质(化学性质和物理性质)产生很大的影响。由于 Zn 原子和 O 原子的电荷异号, 而纤锌矿结构 ZnO 在 $\langle 0001 \rangle$ 方向

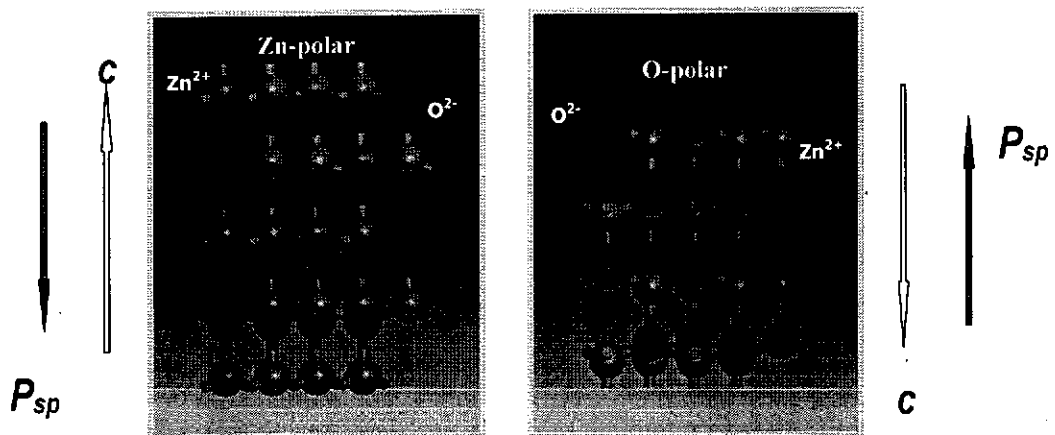


图 1-5 c 轴方向上氧化锌极性表面: Zn 极性和 O 极性

没有对称面, 任何晶体内部结构的不同都会在材料中产生极强的极化电场, 从而
影响材料的各种性质。ZnO 薄膜的极性对其光学性质[24]、电学性质[25]、热稳
定性[26]、掺杂[27]以及掺杂效率[28]等方面都会产生影响。因此, 极性成为氧化
锌材料的一个本征的非常重要的特性, 在 ZnO 材料的生长及应用中起着极其重
要的作用。

1-2-3 ZnO 的极性表面的稳定性

根据 Tasker 理论的经典分类[29], 如图 1-6, 对于 ZnO{0001}这样的表面属
于典型的第三类极性氧化物表面。对于这一类的表面来讲, 由于在垂直方向上有
非零偶极矩的存在, 表面处于一种静电不稳定状态, 这种不稳定性可以通过表面
的电荷补偿来消除。电荷补偿可以通过以下几种方式来实现: 1. 改变表面电子结
构, 产生新的表面态; 2. 通过表面原子的移除(脱附)、表面重构或是小面化来改
变表面的化学计量比; 3. 杂质原子的吸附[30,31]。

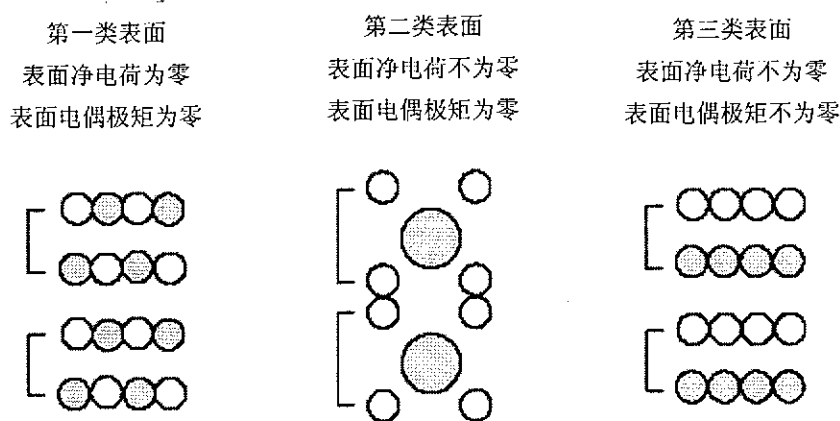


图 1-6 Tasker 从静电学角度对于晶体表面的经典分类[30]

对于氧化锌的极性表面, 同样可以通过上述这些机制来满足经典的静电稳定
要求。近年来, 人们对于极性氧化锌表面到底是通过哪种机制来进行电荷补偿,
降低表面能进行了很多研究。其中 Ulrike Diebold 小组通过对氧化锌的锌极性表
面的 STM 研究和第一性原理计算, 认为在这种极性表面上广泛存在的三角形的
岛和三角形的凹陷坑是降低表面能的一个重要方式, 如图 1-7 所示, 对 Zn 极性
ZnO 表面的稳定性给出了一个解释[31,32]。他们研究发现这些特殊形状的岛或者
坑形成的台阶边缘的原子均为氧原子, 这样, 在这个表面上 O 原子的含量就会
增加, 偏离 1:1 的化学计量比。通过形成特殊形状的岛或坑, 利用台阶边缘效应

来增加氧原子在表面上的含量，有效地降低了表面电荷，稳定了表面。

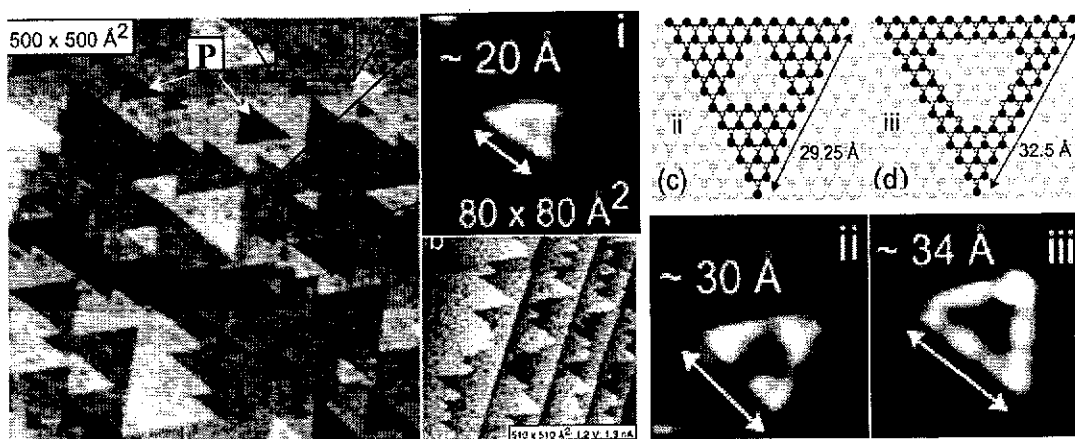


图 1-7 氧化锌的锌极性表面形成的特殊形状的岛或者坑来稳定极性表面[31,32]

对于氧极性表面的稳定性，一种观点是电荷转移理论[33]。由于表面附近静电场的存在，极性表面的表面能必然是随着样品尺寸的增加呈发散趋势。为了降低表面能，可能的方式就是通过电子结构的改变来转移极性表面之间的有效电荷。A.wander 等人通过密度泛函计算得到的结果显示从 Zn 极性表面到 O 极性表面之间存在着 $0.17|e|$ 的电荷转移，从而导致了表面离子性的降低，而且这种变化是局域在表面上的，在表面的第三个 Zn-O 双原子层以内就衰减为零。另外一种方式就是通过吸附杂质的方式来降低 O 极性表面的表面能，使表面变得稳定[34]。H 原子很容易吸附在 O 极性表面上与氧原子形成 OH，它不但可以改变表面的化学性质还会影响表面结构。

1-3 薄膜生长的基本理论

薄膜材料的制备归根到底是一个表面动力学的过程，它主要表现为表面上原子的扩散、粘连、成核、生长，以及岛之间的相互作用、兼并、失稳、退化等一系列表面原子过程。当外来原子沉积到衬底表面以后，要经过吸附、脱附、表面扩散以及体扩散等过程，并与其他同类原子形核或者与已经存在的岛相结合形成更大的岛。薄膜的生长过程往往是热力学因素和动力学因素相互竞争的结果。热力学因素是指生长温度、晶格失配、衬底原子和生长原子之间的相互作用等使系统能量达到最低的因素；而动力学因素是指生长过程中的沉积速率、衬底形貌等因素。

图 1-8 是描述表面基本结构单元的 TSK(terrace-step-kink)模型[35], 这些基本结构单元包括吸附原子、空位、拐角、台阶、吸附二聚体、岛和台面。在薄膜生长的初期, 沉积原子要在衬底表面快速的运动, 每个原子都要经历一系列的过程[36], 如沉积原子在台面上或沿台阶的扩散, 沉积原子绕岛的顶角的扩散, 以及稳定核的形成和岛的长大、迁移、合并过程等等。沉积原子在表面进行的一系列运动将直接影响整个薄膜的生长过程。

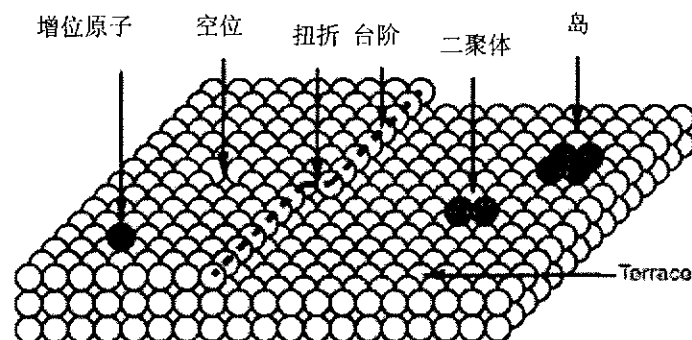


图 1-8 描述生长微观机制的 TSK(terrace-step-kink)模型[36]

从热力学角度来说, 薄膜的不同生长模式取决于衬底表面的表面能 $\gamma_{\text{substrate}}$, 外延层的表面能 γ_{outlayer} 和界面能 $\gamma_{\text{interlayer}}$ 的比较关系, 以及由于晶格失配所导致的应力能。根据不同的生长形貌, 如图 1-9 可以分为以下三种模式[37]:

(1)层状生长模式(Frank-van der Merve, FM), 当沉积原子与衬底之间的晶格失配很小, 表面能差别比较小, 即 $\gamma_{\text{substrate}} \geq \gamma_{\text{outlayer}} + \gamma_{\text{interlayer}}$ 时, 沉积原子趋向于与衬底原子键合, 薄膜的生长方式将是一个原子层接着一个原子层, 以二维扩展的方式生长;

(2)岛状生长模式(Vollmer-Weber, VW), 在这种情况下表面能之间满足 $\gamma_{\text{substrate}} \leq \gamma_{\text{outlayer}} + \gamma_{\text{interlayer}}$, 此时沉积原子趋向于与其它沉积原子相互键合形成三维的岛状结构, 从而使薄膜表面变粗糙;

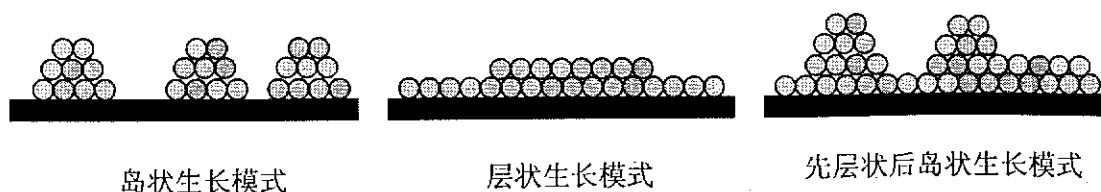


图 1-9 薄膜生长过程中的几种典型模式

(3)先层状后岛状生长模式(Stranski-Krastanov, SK), 这时表面能的比较关系也是 $\gamma_{\text{substrate}} \geq \gamma_{\text{outlayer}} + \gamma_{\text{interlayer}}$, 但是由于衬底和外延层之间存在晶格失配, 沉积原子将首先按照层状生长模式形成二维薄膜, 随着薄膜厚度的增加, 有效应力越来越大, 在超过一定厚度后, 沉积原子将会按照岛状生长模式形成三维岛状结构。

对于异质外延生长过程, 由于沉积原子与衬底原子之间可能存在大的晶格失配, 所以比较难实现层状生长。我们可以利用动力学机制改变某些生长条件, 使得原子可以跨越势垒, 实现薄膜的二维生长, 其中有效的方法包括:

- (1)升高衬底温度。使原子具有足够的能量去克服势垒, 实现二维生长。
- (2)提高岛的密度或者提高原子在岛上的运动速度;
- (3)运用杂质阻碍沉积原子沿岛边缘的扩散;
- (4)使用表面活性剂。

研究和理解薄膜的生长过程及生长机制是十分重要的, 对于薄膜的生长甚至器件的研制都有着重要的理论意义和应用价值。

1-4 ZnO 薄膜的外延生长

氧化锌 p 型掺杂的实现和光电器件的应用离不开高质量氧化锌薄膜的生长。目前人们研究氧化锌半导体材料生长的主要外延技术有: 分子束外延(MBE)[4,5,12]、激光脉冲沉积(PLD)[3,7-11]和金属有机物化学汽相沉积(MOCVD)[38-41]。

1-4-1 分子束外延(MBE)

分子束外延技术是指在超高真空系统中, 加热固态束源或是用气态等离子体使具有一定热能的分子或是原子喷射到加热的单晶衬底上, 通过原子、分子在表面上进行各种迁移、扩散, 并在表面发生反应而实现材料生长的一种外延生长技术。在本论文当中, 我们使用了分子束外延技术来进行高质量 ZnO 薄膜的生长, 具体细节将在下一章中进行重点的介绍。

1-4-2 激光脉冲沉积(PLD)

脉冲激光沉积(PLD)方法为高温制备高质量氧化锌薄膜提供了一种可能的途径。脉冲激光对高纯 ZnO 靶材的烧蚀将在靶表面附近产生高密度的、成分主要

为 ZnO 烧蚀粒子的瞬间等离子体。随着等离子体的膨胀, 烧蚀粒子高速飞离靶面, 沉积于衬底之上。典型的 PLD 装置主要有激光器、真空室和检测装置等组成。将脉冲激光器产生的高功率脉冲激光聚焦于靶材表面, 使其在表面产生高温和烧蚀, 并进一步产生高温高压等离子体($T > 10^4\text{K}$), 等离子体定向局域膨胀并在基片上沉积成膜。PLD 通常分为三个阶段:

- 1) 激光与靶材相互作用产生等离子体。激光束聚焦在 ZnO 靶材表面, 在足够高的能量密度和较短的脉冲时间内, 靶材接受激光能量并使光斑处的温度迅速升高至靶材的蒸发温度以上而产生高温烧蚀, 靶材汽化蒸发, 有正离子、电子和中性原子从靶材的表面逸出。这些被蒸发出来的物质又反过来继续和激光相互作用, 温度进一步提高, 形成区域化的高温高密度的等离子体。
- 2) 等离子体在空间的输运。等离子体形成后, 与激光束继续作用, 进一步电离, 并在靶面法向形成大的温度梯度和压力梯度, 使其沿该方向向外作等温(激光作用时)和绝热(激光终止后)膨胀。此时电荷云的非均匀分布形成相当强的加速电场。在这些极端条件下, 高速膨胀过程发生在数十纳秒瞬间, 具有微爆炸性质和沿法线方向发射的轴向约束性, 形成了一个沿法线方向向外的细长的等离子体羽辉。

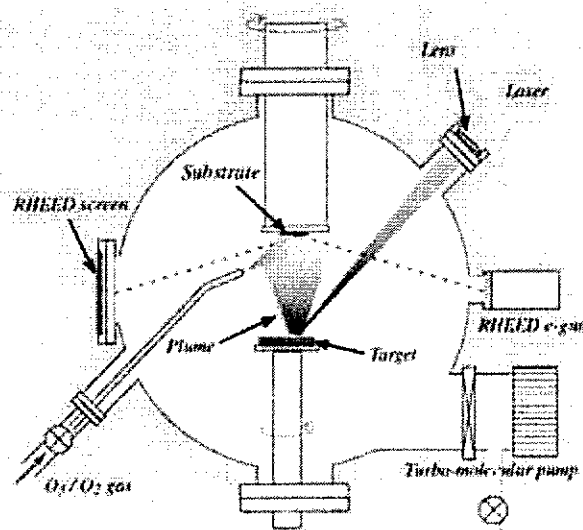


图 1-10 脉冲激光沉积(PLD)方法

- 3) 等离子体在基片上形核、长大形成氧化锌薄膜。激光等离子体中的高能粒子轰击基片表面, 使其产生不同程度的辐射式损伤, 其中之一就是原

子溅射。入射粒子流和溅射原子之间形成了热化区，一旦离子的凝聚速度大于溅射原子的飞溅速度，热化区就会消散，粒子在基片上生长出薄膜。

与其他薄膜制备技术相比，PLD 有很多优点：(1)靶材消耗很少，而且靶可以做得很小；(2)适于制备多元化合物体系。比如 ZnMgO ， ZnCdO 等，由于瞬间蒸发，没有则有蒸发效应，以及由于瞬间爆炸式膨胀所特有的轴向约束效应，时的薄膜成分和靶材成分基本一致；(3)蒸发能量比通常的蒸发法产生的粒子能量要大得多；(4)易于控制，效率高，薄膜沉积速率高。

1-4-3 金属有机物化学汽相沉积(MOCVD)

金属有机物化学汽相沉积(MOCVD)是用载气将金属有机化合物蒸气经过开关网络送入反应室中加热的衬底上，通过热分解反应最终生长外延层的技术。它适用于生长各种单质和化合物薄膜材料，特别是一些氧化物、各种氮化物、蒸气压高的磷化物和金属薄膜等。对于氧化锌薄膜的金属有机物化学汽相沉积来说，大多数采用的金属有机源为二乙基锌(DEZn)或者乙酰丙酮化锌 $[\text{Zn}(\text{acac})_2]$ ，采用氧气作为反应气体，通过惰性气体作为载气与氧气混合带入反应室，在加热的衬底上发生反应形成氧化锌薄膜。

MOCVD 制备氧化锌薄膜的有如下特点：(1)金属有机物的熔点一般比较低，具有很大的饱和蒸汽压，可以通过控制流过金属有机物表面的气体流量来精确控制金属有机物分子的量，控制形成的化合物的组分，尤其是比较容易通过精确控制多种气体的流量来制备多组分化合物；(2)对掺杂过程的控制比较精确和简单，尤其是 p 型掺杂的尝试和磁性原子的引入；(3)易于通过改变气体流量来制备界面陡峭的异质结或多层不同组份的化合物；(4)通过改变载气流量和氧气含量可以在大范围内控制化合物的生长速度。

1-5 本论文的研究内容和工作安排

具有原子级平整氧化锌表面的高质量的 ZnO 单晶薄膜的外延生长以及异质结控制是实现 p 型掺杂和光电器件应用的前提和基础。因此，摆在科研人员面前的最大困难就是如何实现具有器件质量的 ZnO 薄膜的二维外延生长。在本论文中，我们利用射频等离子体辅助分子束外延(Radio frequency plasma-assisted

molecular beam epitaxy, rf MBE)设备探索了在蓝宝石(0001)衬底上利用不同的 MgO 缓冲层界面结构来制备具有高质量、单一极性的 ZnO 单晶薄膜,并在此基础上首次开发出利用表面活性剂实现氧化锌二维层状外延生长的技术。研究工作主要从两个方面展开:

在第一部分中,通过原位的 RHEED 和界面 HRTEM 相结合,从衬底表面结构和处理方法出发,探索了多种生长条件,系统研究了界面处多种氧化镁的微观结构,探讨了 MgO 缓冲层相结构的确定和选择生长,低温氧化锌缓冲层的结构确定和应力释放,并对这些结构对于氧化锌极性控制生长和结晶质量的提高产生的影响进行了分析,尝试从微观的角度对这个界面过程作系统的探讨。

在第二部分中,利用光电子能谱、原子力显微镜、RHEED 和 STM 系统研究了氧化锌极性表面上的表面活性剂效应,发现并澄清了 Ca 和 Li 诱导下的氧化锌生长模式有三维向二维的转变过程,并进一步结合理论计算,提出了杂质诱导表面重构模型,解释了表面再构的形成机制。

参考文献

- [1] H. Morkoc, S. Strite, G. B. Gao, M. E. Lin, B. Sverdlov and M. Burns, "Large band-gap SiC, III-V nitride, and II-IV ZnSe-based semiconductor device technologies", *Journal of Appl. Phys.* 76(1994) 1363.
- [2] S. Nakamura and G. Fasol, *The Blue Diode*, Springer, 1997.
- [3] A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, Y. Sakurai, Y. Yoshida, T. Yasuda, Y. Segawa and H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 2466.
- [4] A. Ohtomo, K. Tamura, M. Kawasaki, T. Makino, Y. Segawa, Z. K. Tang, G. K. L. Wong, Y. Matsumoto and H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 2204.
- [5] H. D. Sun, T. Makino, N. T. Tuan, Y. Segawa, Z. K. Tang, G. K. L. Wong, A. Ohtomo, M. Kawasaki, K. Tamura, and H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 2466.
- [6] Z. K. Tang, G. K. L. Wong, P. Yu, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, and Y. Segawa, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 3270.
- [7] A. Yamamoto, T. Kido, T. Goto, Y. F. Chen, T. Yao and A. Kasuya, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 469.
- [8] D. M. Bagnall, Y. F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, M. Y. Shen, and T. Goto, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 1038.
- [9] D. C. Look, *Material Science and Engineering: B* 80 (2001) 383.
- [10] P. Yu, Z. K. Tang, G. K. L. Wong, et al. 23rd International Conference on the Physics of Semiconductors, World Scientific, Singapore. 1996, p1453.
- [11] Z. K. Tang, G. K. L. Wong, P. Yu, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, and Y. Segawa, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 3270.
- [12] D. M. Bagnall, Y. F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, S. Koyama, M. Y. Shen, and T. Goto, *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 2230.
- [13] R. F. Service, *Science* 276 (1997) 895.
- [14] H. Cao, Y. G. Zhao, H. C. Ong, S. T. Ho, J. Y. Dai, J. Y. Wu, and R. P. H. Chang, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 3656.
- [15] X. L. Guo, J. H. Choi, H. Tabata, and T. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40 (2001)

L177.

- [16] T. Yamamoto and H. K. Yoshida, *Jpn. J. Phys.* 38 (1999) L166.
- [17] Y. R. Ryu, W. J. Kim, and H. W. White, *J. Cryst. Growth* 219 (2000) 419.
- [18] T. Aoki, Y. Hatanaka, and D. C. Look, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 3257.
- [19] 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 Materials*, 4 (2005) 42.
- [20] A. B. M. Almamun Ashrafi, Akio Ueta, Adrian Avramescu, Hidekazu Kumano, Ikuo Suemune, Young-Woo Ok, and Tae-Yeon Seong, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 550.
- [21] S. Desgreniers, *Phys. Rev. B.* 58 (1998) 14102.
- [22] L. I. Berger, "Semiconductor materials", CRC press (1997).
- [23] D. P. Norton, Y. W. Heo, M. P. Ivill, K. Ip, S. J. Pearton, M. F. Chisholm, and T. Steiner, *Materials Today*. June 2004 34.
- [24] V. Kirilyuk, A. R. A. Zauner, P. C. M. Christianen, J. L. Weyher, P. R. Hageman, and P. K. Larsen, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 2355.
- [25] R. Dimitrov, M. Murphy, J. Smart, W. Schaff, J. R. Shealy, L. F. Eastman, O. Ambacher, and M. Stutzmann, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 3375.
- [26] C. J. Sun, P. Kung, A. Saxler, H. Ohsato, E. Bigan, M. Razeghi, and D. K. Gaskill, *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 236.
- [27] M. Sumiya, K. Yoshimura, K. Ohtsuka, and S. Fuke, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 2098.
- [28] L. K. Li, M. J. Jurkovic, W. I. Wang, J. M. Van Hove, and P. P. Chow, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 1740.
- [29] P. W. Tasker, *J. Phys. C* 12 (1979) 4977.
- [30] C. Noguera, *J. Phys.:Condens. Matter* 12 (2000) R367.
- [31] O. Dulub, L. A. Boatner and U. Diebold, *Surf. Sci.* 519 (2002) 201.
- [32] O. Dulub, U. Diebold, and G. Kresse, *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003) 016102.
- [33] A. Wander, F. Schedin, P. Steadman, A. Norris, R. McGrath, T. S. Turner, G.

Thornton and N. M. Harrison, Phys. Rev. Lett. 86 (2001) 3811.

[34] B. Meyer, Phys. Rev. B 69 (2004) 045416.

[35] W. K. Burton, N. Cabrera and F. C. Frank, Phil. Trans. R. Soc. London A243 (1951) 299.

[36] Z. Y. Zhang and M. G. Lagally, Science, 276 (1997) 377.

[37] F. J. Himpsel, J. E. Ortega, G. J. Mankey and R. F. Willis, Adv. Phys. 47 (1998) 511.

[38] A. Nakamura, T. Ohashi, K. Yamamoto, J. Ishihara, T. Aoki, J. Temmyo, and H. Gotoh, Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 093512.

[39] J.-H. Park, S.-J. Jang, S.-S. Kim, and B.-T. Lee, Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 121108.

[40] Seung Yeop Myong and Koeng Su Lim, AIP Conf. Proc. 772 (2005) 195.

[41] X. N. Li, S. E. Asher, S. Limpijumnong, S. B. Zhang, S. H. Wei, T. M. Barnes, T. J. Coutts and Rommel Noufi, J. Vac. Sci. Technol. A 24 (2006) 1213.

第二章 实验仪器和实验原理

2-1 射频等离子体辅助的分子束外延技术

随着近年来电子工业的迅速发展, 器件的小型化集成化已经成为发展的主导趋势。低维体系的制备和研究就显得十分重要。在这一背景下, 分子束外延生长技术以其原子尺度的可控性成为低维薄膜材料和纳米结构的主要制备手段之一, 并在科学研究和器件开发上得到了广泛的应用。分子束外延(molecular beam epitaxy, MBE)的基本原理是指在超高真空环境中, 通过加热束源, 使具有一定热能的原子或分子到达衬底表面发生反应从而实现外延生长。在超高真空条件下气相原子沉积到衬底表面变为固相的过程, 是动力学和热力学因素竞争的结果。薄膜的生长过程主要是通过衬底表面发生一系列复杂的物理和化学过程来实现的, 包括: 气相的分子和原子在表面的吸附; 被吸附的分子原子在衬底表面扩散、迁移和分解; 原子进入某些能量较低的位置形成外延生长; 原子因为热脱附而离开表面。通过人为地调控生长过程中的动力学因素诸如沉积速率、衬底形貌等和热力学因素如生长温度、晶格失配等, 可以实现对薄膜生长过程的精确控制。

分子束外延的主要优点是: (1)生长过程是在超高真空生长环境中进行的, 避免了杂质的干扰, 能够达到比较高的材料纯度, 同时也为许多表面分析技术的应用提供了便利条件; (2)生长过程具有原子尺度的可控性, 由于源的蒸发速率非常稳定, 生长速率也比较慢(0.1-1nm/s), 所以原子或分子在衬底表面具有足够的时间和能力进行迁移, 从而容易实现薄膜厚度和结构的精确控制, 也便于进行生长动力学方面的研究; (3)容易获得锐利的界面, 非常适合量子阱和超晶格结构的生长制备; (4)在二元系化合物的基础上, 只需增加蒸发源, 通过同时蒸发并控制各种杂质的含量, 可以实现实时掺杂以及期望的杂质分布。同时, 在超高真空条件下, 我们还可以利用反射式高能电子衍射技术对薄膜的生长过程进行原位的监测, 可进行动态的控制和及时的调整, 对整个生长过程有全局性的了解和把握。由于较好的可重复性和大面积均匀生长的特点, 分子束外延技术已经成为制备高质量单晶薄膜和纳米结构的主要手段之一, 并被广泛的运用在科学研究和器件开发上。

2-1-1 分子束外延系统

如图 2-1 所示为我们采用的自行设计德国 OmniVac 公司制造的射频等离子体辅助的分子束外延设备的实物图和原理图[1]。包括如下主要部分: 1. 真空系统, 一般由干泵、涡轮分子泵、离子泵、升华泵组成, 各种泵的组合形成较大的真空抽速, 可以将背景真空维持在 1×10^{-10} mbar; 2. 真空测量系统, 真空度一般由电阻规和离子规来测量; 3. 束源炉用来在超高真空条件下提供高纯金属锌, 金属镁等金属元素, 氧射频等离子体源用来产生活性的氧原子; 4. 样品台操作部分(加热和旋转); 5. 样品传输系统, 包括快速进样室、传样杆、样品托等。下面将主要介绍 MBE 源炉(Zn 源)、射频等离子体源(O 源)以及反射式高能电子衍射仪(RHEED)等主要部件的构造及其工作原理。

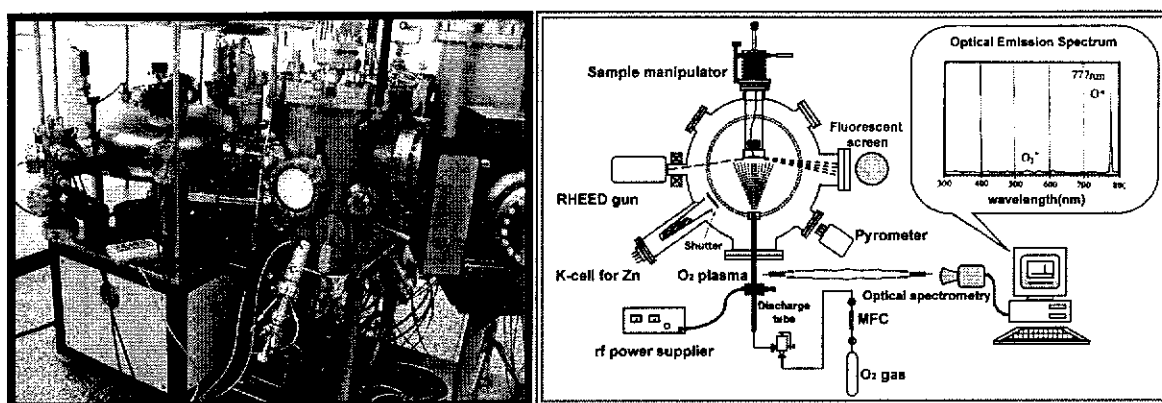


图 2-1 典型的射频等离子体辅助的分子束外延设备的实物图和原理图

2-1-2 金属束源炉及束流的控制

图 2-2 为标准的 MBE 源炉装置束源扩散炉(Knudsen Diffusion Cell)。主要包括: 1. 热解氮化硼(PBN)坩埚, 内装高纯金属源, 坩埚本身具有较好的热稳定性、热导率和化学惰性, 可以耐 1500°C 的高温而不分解; 2. 给坩埚加热用的电阻丝, 通常由 Ta 制成; 3. 热屏蔽罩和水冷装置, 用于减小热辐射的损耗, 保证源炉中部温度的均匀性; 4. 热电偶位于坩埚底部, 用于测量坩埚的温度; 5. 电源控制单元, 可以精确控制坩埚的升/降温速率及目标温度(可精确到 0.1°C), 从而保持源的束流稳定不变; 6. 跟真空腔的连接部分, 包括法兰和无氧铜垫圈。实际的 MBE 生长腔一般有几个源炉, 可以同时沉积不同元素和进行掺杂, 实现一些复杂结构的生长。

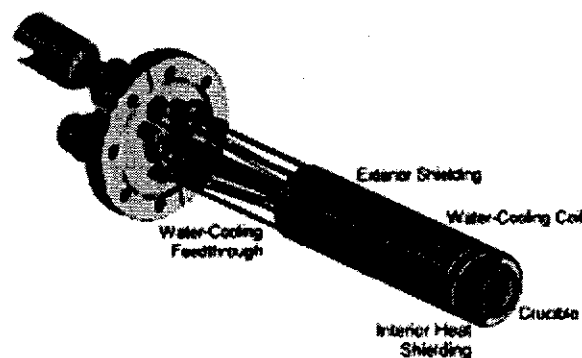


图 2-2 标准的 MBE 束源扩散炉

在超高真空的 MBE 腔中, 由 Knudsen 炉出来的源束流以一定的立体张角近似于无散射、直线运动到衬底表面, 如图 2-3, 在这种条件下, 立体角 $d\omega$ 内的分子数 dQ 为

$$dQ = (d\omega/4\pi)n\bar{v}\cos\theta A_s \quad (2.1)$$

其中 $\bar{v}$ 为源炉蒸汽分子的平均速率, θ 为源炉法线方向与衬底表面之间的夹角, A_s 为源炉口的表面积。

考虑到衬底表面的大小和形状, 以及由源炉内运动至衬底表面分子束会减少等因素, 对 2π 的立体角进行积分, 得到单位时间内到达衬底的分子数目 I 为:

$$I = \frac{1}{4\pi} \frac{A_d}{l_0^2} n\bar{v}A_s \quad (2.2)$$

A_d 为衬底的面积, l_0 为源炉口中心与衬底中心之间的距离。

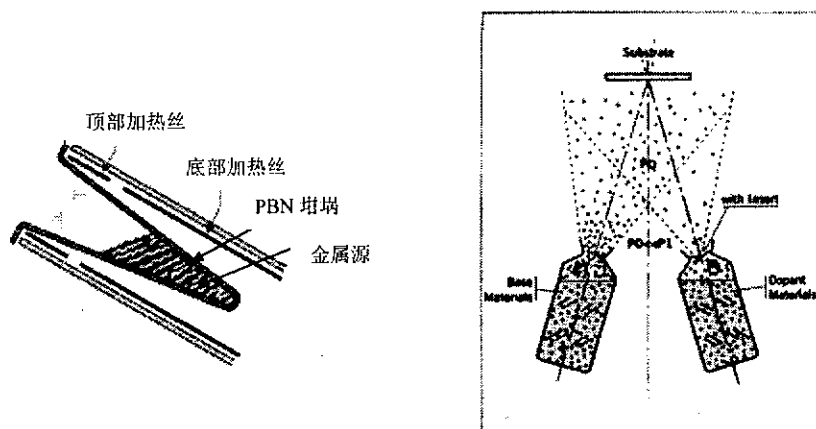


图 2-3 MBE 束源扩散炉到达衬底的束流的相关计算几何

2-1-3 射频等离子体源及射频放电的物理过程

射频放电是在薄膜合成工艺和集成电路制备工艺中最常采用的一种放电类型。放电的频率一般在兆赫以上,目前国际上常用的射频放电频率为 13.56MHz。这种放电可以产生大体积的稳态等离子体。根据电源的耦合方式的不同,射频放电可以分为电容耦合型和电感耦合型;根据电极放置的位置,又可以分为外电极式和内电极式,外电极式又称无极式。对于外电极式放电来说,电容耦合是将两环形电极以适当间隔匹配在放电管上,或者把电极分别放置在圆筒形放电管的两侧。加在电极上的高频电场能透过陶瓷管壁使管内的气体放电形成等离子体。而电感耦合则用绕在放电管上的线圈代替电极,借助于高频磁场在放电管中产生的涡流电场来电离气体。外电极放电的最大优点是避免了由电极的溅射而造成的污染,可以产生均匀而纯净的等离子体。这对采用等离子体技术制备高纯度的薄膜材料非常重要。在我们的射频等离子体源当中,就是采用了这种电感耦合式外电极放电模式,如图 2-4 所示。

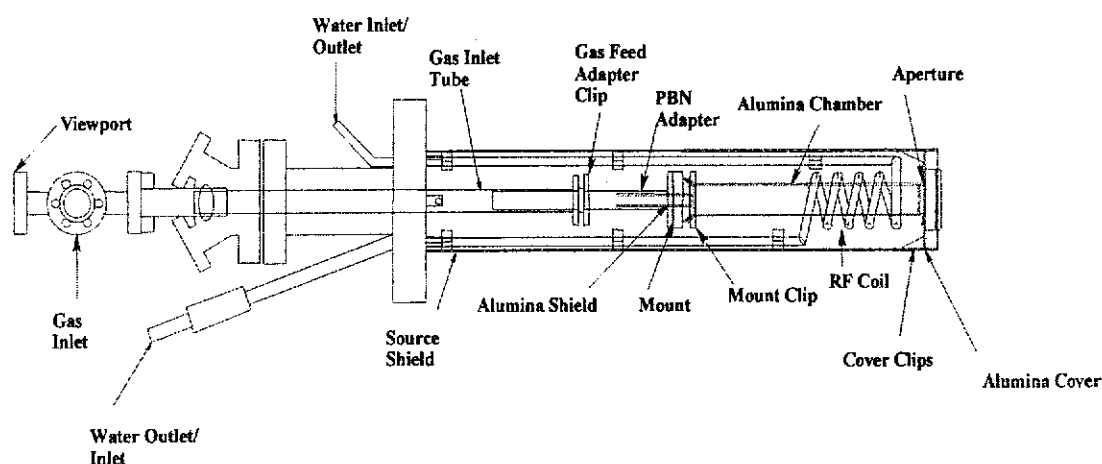


图 2.4 美国 SVT 公司 RF4.5ALO 型射频等离子体 O 源结构示意图

在使用氧等离子体辅助生长氧化锌薄膜的薄膜工艺过程中,固体的表面将受到等离子体中大量的荷电粒子和中性粒子(如离子、电子、原子、分子及基团)的辐照,等离子体与固体表面要发生相互作用,产生一系列的物理现象,如表面吸附、入射离子的注入和反射、表面原子反冲运动和溅射等,对薄膜的生长起到至关重要的作用[2]。

1) 表面吸附。等离子体中的中性粒子(原子、分子及基团)将不受鞘层电场的作用,直接向表面迁移。一般地,固体表面的能态总是高于其内部的能态,过剩的自由能将保留在固体表面。当中性粒子附着在固体表面时,将使表面的自由能降低。这种吸附过程总是伴随着热量的产生。实际上,当中性粒子接近表面时,它将受到表面原子的吸引力作用而做加速运动,并进入低势能的区域。这种过程是相互作用过程中最重要的一类过程,并对薄膜的生长起重要的作用。

2) 离子注入。如果入射离子的速度方向与固体表面的夹角大于某一临界角,它将能够进入固体表面层,与固体中的原子发生一系列的弹性和非弹性碰撞,并不断地损失其能量。当入射离子的能量损失到一定的值时,将停止在固体中不再运动。上述过程被称为离子注入过程。这样,离子注入的结果将使固体的表面成分发生改变。因此,一般我们在等离子体源的出口处增加一个栅极,并施加 600 伏的电压,将这部分带电粒子偏转掉,从而避免对薄膜生长产生影响。

3) 原子的级联运动。如果固体中的原子在同入射离子碰撞时获得能量大于某一阈值时,将做反冲运动。该反冲原子将进一步与其它静止原子发生碰撞,形成新的反冲原子。这样依次下去,形成一系列原子的运动,被称为原子的级联运动。

4) 溅射现象。当级联运动的原子运动到固体表面时,如果其能量大于表面的势垒,它将克服表面的束缚而飞出表面层,这就是溅射现象。溅射出来的粒子除了是原子外,也可以是原子团。

针对我们的系统而言,射频等离子体源的主要目标是将射频信号发生器产生的射频功率(13.56MHz)无反射、无损耗地传递给放电管,用以产生原子含量尽可能高的等离子体活性基团。射频等离子体源工作时,为了达到最大的原子产生效率,需要平衡调节两个主要的参数:射频源的输出功率和工作气体的流量。一般来说,活性原子在出射束中的含量会随着射频功率的增加而呈近乎线性的变化趋势,但是它和气体流量的关系就很复杂,基本上遵循的是图 2.5 所示的关系曲线。从图中我们可以看到,在一定的输出功率条件下,活性原子的含量会随着气体流量的增加而呈现先增加后衰减的趋势,因此只有找到一个合适的气体流量值,才能获得较高的原子输出效率。

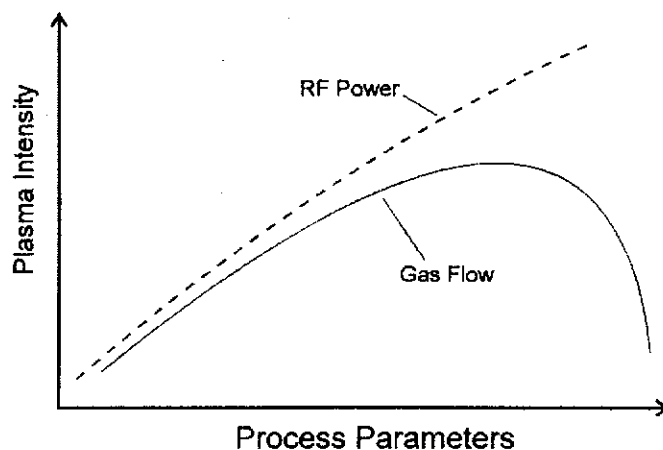


图 2.5 等离子体强度与作用参数的关系

2-2 反射式高能电子衍射

表面的分析方法多种多样，其中反射式高能电子衍射技术(Reflection high-energy electron diffraction, RHEED)是 MBE 系统中最重要原位分析和监控仪器。在薄膜的动态生长过程中，通过使用 RHEED 技术，可以获得很多信息诸如表面再构、表面相结构、以及生长过程中的细节过程，使我们对薄膜的生长动力学有一个动态的认识，这对于 ZnO 薄膜的生长及其相关研究等方面起着十分重要的作用[3-8]。由于 RHEED 的电子枪和荧光屏分别处在样品的两侧，在样品生长方向留下很大的空间，对沉积束流无任何阻碍，因此 RHEED 可以配合分子束外延技术实时监测薄膜的生长过程。这也是这项技术最重要、最广泛的应用。

反射式高能电子衍射装置示意图，如图 2-6 所示，采用 10~30keV 高能电子作为探束，由于高能电子在固体中的穿透深度与非弹性散射自由程都很大，为了获得表面信息，入射电子采用很小的角度以掠射的方式到达样品的表面。入射电子的高能量使弹性散射主要是在前进方向，因此衍射束也处在掠射方向，使弹性散射回来的电子虽然经过了很长的距离但仍限于表面若干层原子。向前的带有表面结构信息的弹性电子打到涂有荧光粉的观察窗上，形成衍射图案。一般在观察窗前放一栅极，阻止次级和非弹性散射电子的影响。它的最大的优点是可以方便的装入分子束外延装置，用来对薄膜的生长过程进行原位的观测和研究。通过 CCD 摄像头，可使 RHEED 衍射图象直接呈现在显示器上。

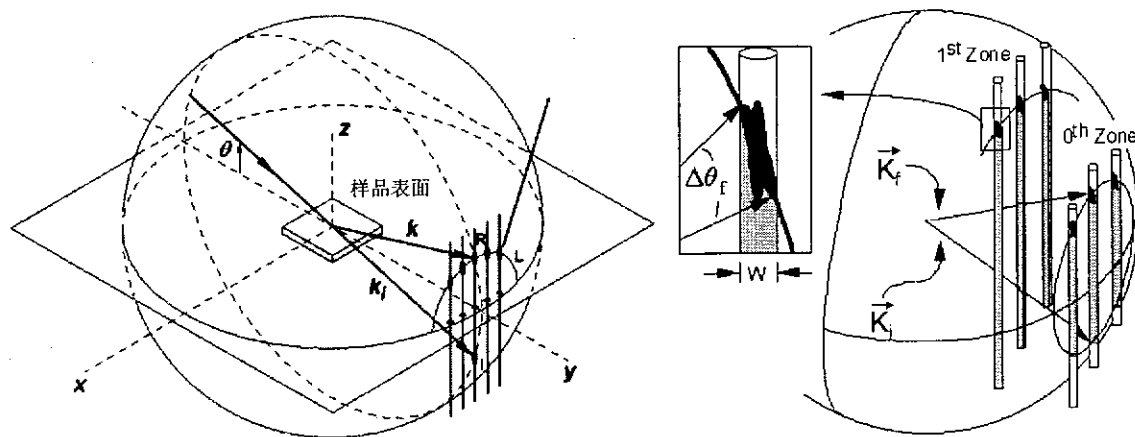


图 2.6 (a)电子束同表面有序原子结构作用示意图; (b)倒空间衍射示意图

RHEED 的工作原理可用厄华德球(Ewald sphere)图解法来解释和说明[图 2-6]。厄华德球图解法是高能电子衍射遵循布拉格定律的几何表达形式。晶体倒空间结构和厄华德球(Ewald sphere)的交点满足布拉格衍射条件。由于掠入射的方式,弹性反射电子的作用范围只有表面几层原子,引起 RHEED 发生衍射的只是极薄的表面层,倒易点在垂直于表面的法线方向上拉长形成倒易杆(Reciprocal lattice rods)。每一个很长的有一定横向尺寸的倒易杆和厄华德球相交,形成衍射条纹。表面结构的衍射图案多为条纹状[图 2.6(a)]。所以 RHEED 图案实际上是表面附近几层原子的倒空间结构在某一方向的反映。

电子束同样品作用的平面示意图如图 2.6(a), θ 为衍射角。表面原子的周期性排布类似光学衍射中的光栅,对电子束进行衍射,形成衍射条纹。已知样品至荧光屏距离为 L , 衍射条纹之间的距离为 S , 则

$$\because \tan \theta = \frac{|a_i^*|}{\frac{1}{\lambda}} = S/L, \quad \therefore |a_i^*| = \frac{S}{L\lambda}$$

如果保持晶面法线的方向不变,样品绕法线转动一定角度,就可以测出 $|a_i^*|$ 的大小,获得不同晶向上的结构信息,从而确定表面二维晶格的形状和大小。如果样品表面粗糙、有许多三维小岛组成,小岛作为 RHEED 衍射体积在倒易空间内的半强度轮廓是小球,每一个小球和厄华德球相交,形成孤立的尺寸较大的衍射斑点。光滑表面层横向尺寸大,倒易杆窄,衍射条纹窄。粗糙表面的小岛尺寸小,半强度轮廓大,衍射条纹宽。各种表面的衍射图案如图 2-7 所示。左侧为生长表

面的平整状况示意图，中间为 RHEED 图斑的示意图，右侧为对应的 RHEED 斑点举例。因此，通过对 RHEED 图的简单分析，就可以得到很多关于晶体结构、表面形貌以及表面再构的信息。

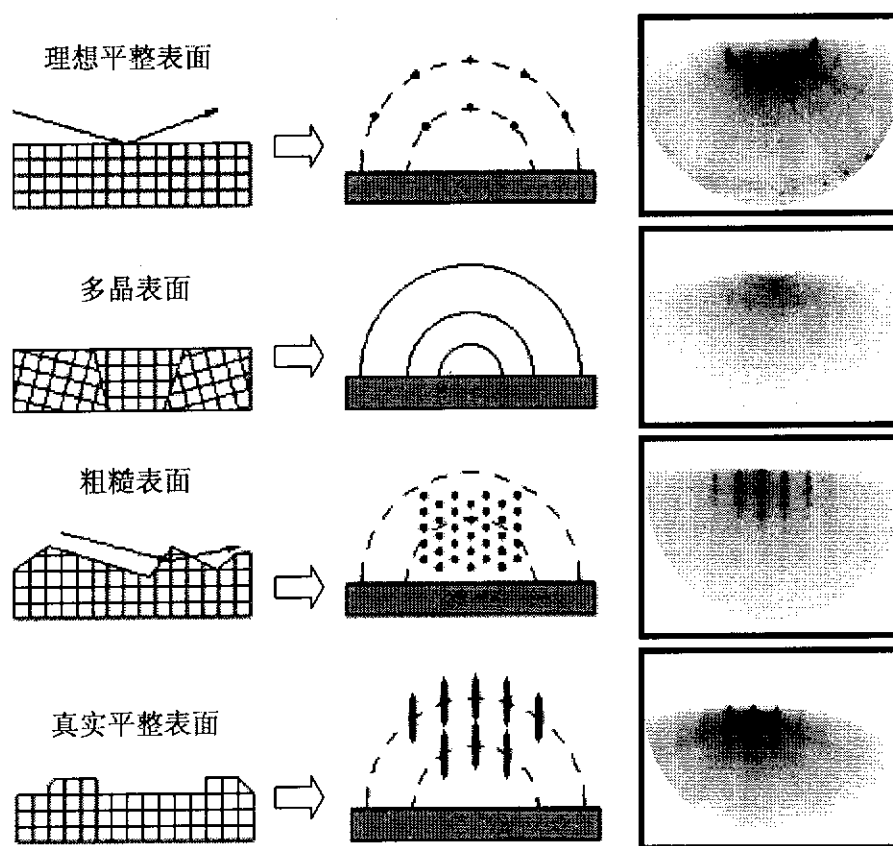


图 2-7 各种典型表面的 RHEED 衍射图案

2-3 X 射线光电子能谱[9,10]

用一束具有一定能量的 X 射线照射固体样品，入射光子同样品相互作用，光子被吸收而将其能量转移给原子的某壳层上被束缚的电子，此时电子把所得能量的一部分用来克服结合能和逸出功，余下的能量作为它的动能而发射出来，成为光电子，这个过程就是光电效应。XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) 亦称为 ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)，就是利用光电效应来探测表面信息的技术。进行表面分析的过程如下：用具有特征波长的软 X 射线(常用 $\text{MgK}\alpha=1253.6\text{eV}$ 或 $\text{AlK}\alpha=1486.6\text{eV}$)辐照固体样品，然后收集从样品中发射出来的电子并测量其动能，给出光电子能谱(横坐标为结合能，纵坐标为与结合能对应的光电子的计数)。在 X 射线作用在材料上，通过光电效应产生光电子。

这些光电子在穿越固体向真空中发射的过程中,要经历一系列的弹性和非弹性碰撞。因而只有表面附近一个很薄的区域(小于 50Å)内产生的光电子才能逃逸出来。这一本质就决定了 XPS 是一种表面灵敏的分析技术。

结合图 2-8, 光电子动能由下式给出:

$$E_k = h\nu - E_b - \phi$$

式中 $h\nu$ 为入射光子能量(已知值); E_k 为光电过程中发射的光电子的动能(测定值); E_b 为内壳层束缚电子的结合能(计算值); ϕ 为谱仪的功函数(已知值)。

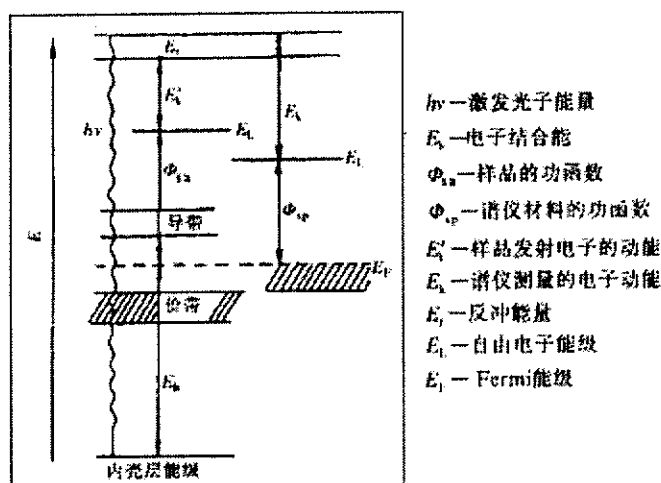


图 2-8 光电过程的能量关系示意图

原子内层电子的结合能在一个窄的范围内基本上是和原子的特征性质相关的常数, XPS 正是利用这一特点来进行成分分析的。入射的软 X 射线能电离出内层电子, 并且这些内层电子的能量是具有高度的特征性的, 因此, XPS 可以用作元素分析。同时, 原子因所处的化学环境不同会引起内壳层电子结合能变化, 在 XPS 谱上表现为峰位的移动, 这种现象成为化学位移。一般来说, 同一元素的化学位移与原子得失电子数目密切相关, 失去的电子越多, 价态越高, 结合能越高; 得到的电子越多, 价态越低, 结合能越低。这里所说的原子所处的化学环境不同主要有两方面的含义: 一是与之相结合的元素种类和数量的不同; 二是原子具有不同的化合价态。正是由于这种能量受到元素所处的化学环境的影响, XPS 还可以用作化学态分析。另外, 利用谱峰强度(积分面积)结合元素的灵敏因子法还可以进行半定量分析。

采用 X 射线光电子能谱进行深度剖面分析最常用的方法是利用惰性气体(如 Ar⁺)离子溅射表面, 同时或交替进行 XPS 表面分析。Ar⁺刻的能量一般选用

500eV 到 5KeV 之间。深度剖面分析可以测得元素在深度方向上的分布，可以帮助我们了解表面和界面的情况，是光电子能谱仪一项非常重要的功能。

2-4 扫描隧道显微镜和原子力显微镜[11]

与先前的各种显微技术的理念不同的是，STM 是利用隧道电流对到表面的垂直距离及其敏感(隧道电流跟到表面的距离成 E 指数关系)，技术上用一根极其尖锐的探针来探测针尖和样品表面之间的隧道电流，然后对探测结果进行一系列的处理即可以得到表面的真实形貌像。STM 的空间分辨率极高，横向可以达到 $1\text{\AA}$ ，纵向更是可以达到 $0.1\text{\AA}$ 。STM 以其原子级的分辨率成为表征和控制表面纳米结构的重要工具，它可以在大气，超高真空，高温 / 极低温和强磁场等环境下工作，甚至还可以将样品浸在溶液中进行扫描。STM 的出现极大地推动了表面科学的发展。扫描隧道显微镜(scanning tunneling microscopy, STM)可以在实空间内获得物质表面的原子结构和电子态信息，使得人们可以真正从原子的角度去研究表面的问题，其发明者 G. Binig 博士和 H. Rohrer 博士也因此获得了 1986 年的诺贝尔物理学奖[12]。在随后的几年里，先后出现了能够研究绝缘体材料和磁性材料的原子力显微镜(atomic force microscopy, AFM)和磁力显微镜(magnetic force microscopy, MFM)等技术，共同构成了扫描探针显微镜家族。

扫描隧道显微镜是根据量子理论中的隧道效应建立的[11]。根据薛定谔方程，电子波函数在固体表面呈指数衰减的趋势，如图 2-9 所示。它在真空里的衰减长度：

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m_e\phi}}{\hbar} = 0.51\sqrt{\phi} \text{ (功函数 } \phi \sim \text{eV, } \kappa \sim \text{\AA}^{-1}) \quad (2-1)$$

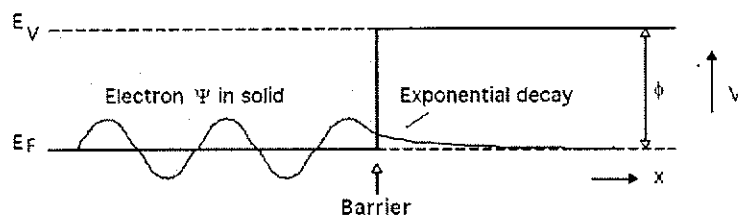


图 2-9 固体波函数在表面的衰减

对一般金属而言，衰减长度一般在 $1\sim 2\text{\AA}$ 。因此当金属针尖靠近导电样品

表面的距离接近几个 Å 时, 电子就有几率在两者之间运动。如果在针尖和样品之间有电势差 V , 就会出现净隧穿电流。隧穿电流的大小正比于样品电子态在针尖这一点的几率, 而所有在 E_F 和 $E_F - eV$ 之间的电子态都会贡献隧穿电流, 因此隧穿电流可以写为:

$$I \propto \sum_{E_F - eV}^{E_F} |\psi_n(0)|^2 \exp(-1.0252\sqrt{\phi}S) \quad (2-2)$$

当偏压远小于功函数值时, 可以近似认为所有态遇到的势垒高度都等于功函数, 则隧穿电流也可写为:

$$I \propto V \rho_s(0, E_F) e^{-1.0252\sqrt{\phi}S} \quad (2-3)$$

可见, 隧穿电流主要来自三方面的贡献: 态密度(ρ_s), 势垒高度(ϕ), 势垒宽度(S)。其中, 针尖和样品之间的距离(势垒宽度 S)对隧道电流的影响最大, 距离每增加1 Å, 隧穿电流就会衰减 e^2 倍。STM正是利用隧道电流对距离的敏感性来探测样品表面的微小起伏, 获取原子级分辨图像。

目前的隧穿电流理论是在Bardeen非含时微扰理论的基础上建立起来的[13]。假设针尖和样品的相互作用很弱, 各自的本征波函数 Ψ_μ 、 Ψ_ν 以及能量本征值 E_μ 、 E_ν 不变, 隧穿电流被认为是两者波函数 Ψ_μ 和 Ψ_ν 在真空势垒里的叠加:

$$I_t = \frac{2\pi e}{\eta} \sum_{\mu, \nu} f(E_\nu) [1 - f(E_\nu + eV_t)] |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu) \quad (2-4)$$

隧穿电流矩阵元为:

$$M_{\mu\nu} = \frac{\eta^2}{2m} \int dS_{S_0} (\psi_\mu \cdot \nabla \psi_\nu - \psi_\nu \cdot \nabla \psi_\mu) \quad (2-5)$$

$f(E)$ 是样品表面附近的费米分布函数, V 是外加偏置电压。式(2-5)中的积分表明势垒中所有的表面 S_0 对隧穿电流都有贡献, δ 函数说明发生隧穿的电子并不损失能量, 是一种弹性隧穿过程。

Tersoff和Hamann首次将Bardeen的隧穿理论应用到STM理论中求解隧穿电流矩阵元[14]。由于很难准确给出样品和针尖的波函数, 他们提出四个假设: 一是针尖态密度均匀; 二是外加偏置电压 V 很小(小于10mV); 三是温度低; 四是针尖为球形(图2-5), 并且针尖状态是以s电子为主的球谐函数。由此, 计算出的隧穿

电导 G 为:

$$G \equiv \frac{I}{V} \approx 0.1R^2 \cdot e^{2\kappa R} \rho_s(r_t, E_F) \quad (2-7)$$

其中 $\rho_s(r_t, E_F) \equiv \sum_v |\Psi_v(r_t)|^2 \delta(E_v - E_F)$, 是样品费米面

附近的局域态密度; D_t 是针尖单位体积态密度。由式

(2-7)可见, STM测量的实际是表面局域态密度的变化。

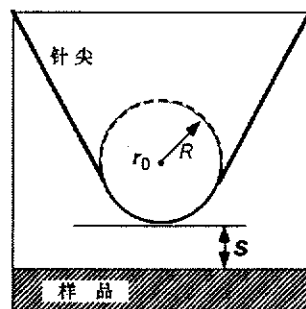


图 2-10 球形针尖的简化

但在实际应用中, 扫描偏压多在1~3V, 因此隧穿电流应该来自费米能级附近eV能量范围内的所有电子态。为了讨论这种大偏压的STM图像, 最常用就是采用Wentzel-Kramers Brillouin (WKB)近似的简单平面隧穿模型。在WKB理论的框架下, 隧穿电流可以写为[15]:

$$I = \int_0^{eV} \rho_s(r, E) \rho_t(r, E - eV) T(E, eV, r) dE \quad (2-8)$$

$$T(E, eV, r) = \exp\left(-\frac{2r\sqrt{2m}}{\eta} \sqrt{\frac{\phi_s + \phi_t}{2} + \frac{eV}{2} - E}\right) \quad (2-9)$$

$\rho_t(r, E)$ 和 $\rho_s(r, E)$ 分别是针尖和样品的局域态密度, T 是电子的隧穿几率。由式(2-9)可见, 负偏压下, 在 $E=0$ 时电子隧穿几率最大(样品费米能级电子); 正偏压下, 在 $E=eV$ 时上电子隧穿几率最大(针尖费米能级电子)。也就是说总是负偏压端费米能级电子的隧穿几率最大。

图2-11(a)是STM的实验装置原理图。针尖装在压电陶瓷构成的三维扫描架

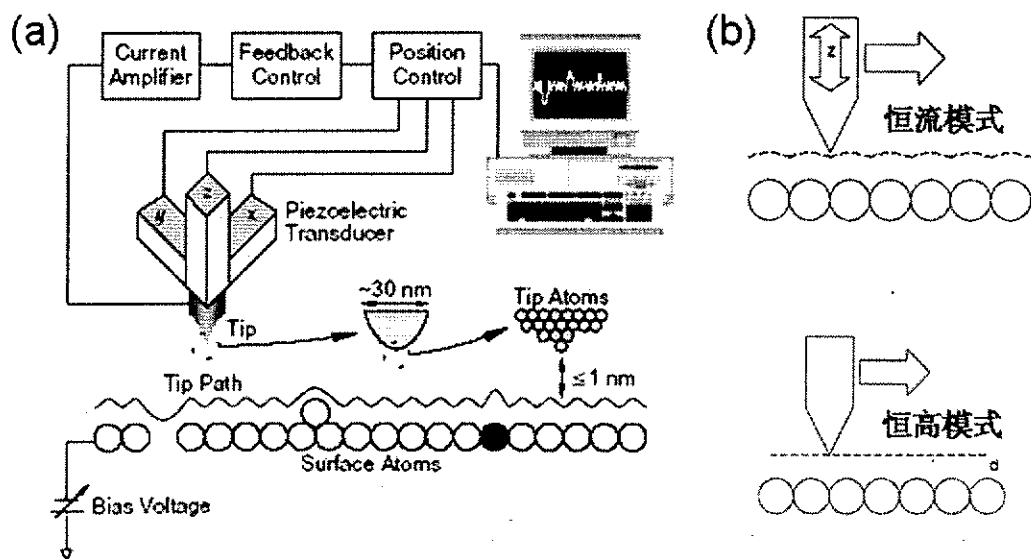


图 2-11 STM (a)基本结构和(b)工作模式示意图

上,通过改变加在陶瓷上的电压控制针尖和样品间的距离以及在样品表面的逐行扫描。针尖和样品间的距离接近隧穿距离($\leq 1\text{nm}$),并且在外加偏压的情况下,扫描过程中表面起伏引起的隧道电流变化经过放大后被收集到计算机中,计算机可以同时发出一个反馈信号到Z向压电陶瓷来调整针尖的运动。隧穿电流一般为 $\sim\text{nA}$,所加偏压通常为 $\sim\text{V}$ 。

在实际的扫描过程中,STM有两种工作模式,分别为恒流模式和恒高模式,如图2-11(b)所示。在恒流模式下,随着表面的起伏,针尖在隧道电流反馈信号的作用下垂直表面上下移动,保证隧穿电流为一恒定值,z方向的运动体现出表面形貌的信息;在恒高模式下,关闭隧穿电流的反馈,针尖在z方向不动,用隧穿电流的大小来表征样品表面形貌。在恒高模式下,由于信号不经过反馈电路,因而扫描速度可以很快,但是如果样品表面起伏很大,针尖就会比较容易与表面发生碰撞。因而,恒流模式是一种更常用的模式。

参考文献

- [1] Y. F. Chen, H. -J. Ko, S. -K. Hong, T. Yao, and Y. Segawa, J. Cryst. Growth 214/215 (2000) 87.
- [2] www.mmlab.labs.gov.cn/ynw/downloads/chapter%201.doc.
- [3] S. Ino, Japan. J. Appl. Phys. 19, 1277(1977).
- [4] S. Ino, Proc. NATO Advanced Research Workshop on RHEED and reflection electron imaging of surfaces, June15-19, 1987, Netherland.
- [5] S. Ino, Microscopy Society of America Bulletin, 23, 109(1993).
- [6] M. A. Herman and H. Sitter, Molecular Beam Epitaxy, volume 7 of Springer Series In Materials Science. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, (1989).
- [7] P. P. Chow. Molecular beam epitaxy. In J. L. Vossen and W. Kern, editors, *Thin Film Processes*, volume II. Academic Press, 1991.
- [8] K. Ploog. Microscopical structuring of solids by molecular beam epitaxy. *Angewandte Chemie - Int. English ed*, 27(5):593-621, 1988.
- [9] 表面分析技术, 陆家和, 陈长彦等, 电子工业出版社, 1987.
- [10] 论表面分析及其在材料研究中的应用, 黄惠忠等, 科学技术文献出版社, 2000.
- [11] 陈成钧著, 华中一、朱昂如、金晓峰译, 扫描隧道显微学引论(中国轻工业出版社, 1996.
- [12] G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel, Phys. Rev. Letters. 50, 120(1983).
- [13] J. Bardeen, Phys. Rev. Lett. 6, 57 (1961).
- [14] J. Tersoff and D. R. Hamann, Phys. Rev. B 31, 805 (1985).
- [15] R. J. Hamers, Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy. Theory, Techniques, and Applications, edited by Dawn A. Bonnell (VCH, New York, 1993).

第三章 氧化锌薄膜外延生长的界面控制研究

3-1 研究背景

氧化锌在光电子器件方面潜在的应用,使得高质量氧化锌薄膜的外延生长受到了人们的广泛关注。ZnO 中激子的存在强烈地依赖于材料的结晶质量[1-3],由此,低缺陷密度的高质量 ZnO 单晶薄膜的制备成为器件应用的前提。衬底材料的选择会对 ZnO 外延薄膜的生长产生重大影响。虽然 ZnO 单晶衬底已出现商业产品,但昂贵价格和相对较差结晶质量限制了其作为衬底材料的应用。因而,ZnO 单晶薄膜的异质外延生长技术具有十分重要的应用价值。由于蓝宝石衬底具有晶体质量好、热稳定性高以及价格低廉等优点,是目前制备氧化锌薄膜最重要的衬底。然而 ZnO(0001)/Al₂O₃(0001)外延体系的晶格失配很大(18.3%),制备高质量 ZnO 外延膜具有很大的挑战性,需要解决大失配异质结构体系所带来的薄膜应变大、缺陷密度高等问题。总的说来,在蓝宝石上制备高质量的 ZnO 单晶薄膜有下述三方面的困难。

1、由于纤锌矿型 ZnO 材料的非中心对称性,其外延生长基本上都是沿着其中一条极轴方向[Zn 面(0001)极化方向或 O 面(000-1)极化方向]进行。由于 Zn 和 O 原子面交替堆积,且纤锌矿结构在[0001]方向没有对称面,引起的极性在 ZnO 材料的生长及应用中起着极其重要的作用。在没有极性的蓝宝石(0001)面上生长 ZnO 时,锌极性与氧极性都有可能出现,从而在薄膜中形成倒反畴,影响 ZnO 薄膜的质量。实现 ZnO 薄膜的单一极性控制生长是实现外延生长高质量氧化锌单晶薄膜的关键[4-7]。

2、在 Al₂O₃(0001) 上制备 ZnO 薄膜的另一困难是薄膜中容易形成旋转畴。由于在蓝宝石(0001)面,Al 原子的六角亚晶格和 O 原子的六角亚晶格存在着 30° 的旋转,按照这两种格子外延得到的氧化锌薄膜在面内也会存在相应角度的旋转,分别称为主畴和旋转畴。在蓝宝石衬底上直接生长或经过氧等离子体预处理后生长 ZnO 薄膜都将出现相对主畴旋转 30° 的旋转畴,形成大量畴界,从而极大地影响薄膜的质量[8]。

3、由于 ZnO(0001)与 Al₂O₃(0001)之间存在 18.3%的晶格失配[9],如何通过

控制界面处的缓冲层的结构与生长, 释放巨大的晶格失配应变, 制备出高质量 ZnO 薄膜至今仍然是一个很大的挑战。

器件级质量氧化锌薄膜制备的关键在于异质外延过程中的控制生长。以超高真空为背景的分子束外延技术可以达到原子级的控制水平, 这使其成为生长高质量氧化锌薄膜的主要技术手段。分子束外延控制生长氧化锌薄膜, 尤其是生长初期的控制过程, 很大程度上决定了氧化锌薄膜的生长模式、结晶质量、表面形貌和薄膜极性等重要性质。这一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。控制生长的前提是对这个界面过程有个全面的了解。本章节的主要内容是从衬底表面结构和处理方法出发, 探索了多种生长条件, 详细地分析了界面处多种氧化镁的微观结构, 探讨了 MgO 缓冲层相结构的确定和选择生长, 低温氧化锌缓冲层的结构确定和应力释放, 并对这些结构对于氧化锌外延控制生长和结晶质量的提高产生的影响进行了分析, 尝试从微观的角度对这个界面过程作了系统的探讨。

3-2 蓝宝石衬底表面的处理

3-2-1 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ 表面结构

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 单晶材料是刚玉结构, 具有斜方六面体对称性, 空间群为 $R\bar{3}c$, 每个晶胞包含 30 个原子[10]。取较大的晶胞的时候, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ 晶面可以近似看作具有六角对称性, 这就是把这个面作为外延 c 轴取向氧化锌薄膜生长模板的原因。在蓝宝石结构中, Al 形成一套面心立方亚晶格, 而 O 则形成的是六角密排亚晶格。如果我们把氧原子的六角密排亚晶格看成是蓝宝石结构的骨架, Al 原子占据了三分之二的氧八面体填隙位置。Al 原子为六配位, 每个 Al 原子与最近邻的六个 O 原子成键, 构成一个扭曲的八面体, 而每个 O 原子与近邻的四个 Al 原子成键, 形成扭曲的 sp^3 杂化。最近邻的 Al—O 的成键有两种形式, 具有不同的键长, 分别为 $1.86\text{\AA}$ 和 $1.96\text{\AA}$, 数目上两种键长各占一半。在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 单晶结构中, 由于每个 Al 原子有 3 个价电子平均分布在 6 个键上, 因此我们可以认为 Al 原子为每个键贡献 $0.5e$; 相反的, 每个 O 原子有 6 个价电子和四个配位键, 每个键上分布有 $1.5e$, 所以近邻的 Al 原子和 O 原子所成的每个键上就有 2 个电

子, 形成了电中性的稳定结构。沿 c 轴方向, 按照 —O—Al—Al—O— 的周期, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 由铝原子层的 FCC 堆垛和氧原子层的 HCP 堆垛交替排列组成。一个氧原子层和两层 Al 原子层交替排列, 两层 Al 层之间非常接近, 只有 $0.485\text{\AA}$, 如图 3-1 所示。沿 $[0001]$ 方向, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 原子层的按照 —O—Al—Al—O— 的顺序堆垛, 垂直这个方向切割体相蓝宝石, 有三种可能的终止面结构: 单层 Al 终止面 (—O—Al—Al—O—Al—)、O 终止面 (—O—Al—Al—O—) 和双层 Al 终止面 (—O—Al—Al—O—Al—Al—), 在图 3-1 中分别用 A、B、C 来表示[11]。我们分别对三种理想的表面进行分析。

当形成单层 Al 终止面时, 顶层的每个 Al 原子有三个键断裂, 这样就有 $1.5e$ 处于阳离子悬挂键态。而顶层每个 Al 原子下面的三个 O 原子分别断了一个键, 形成了共需要 $1.5e$ 的三个阴离子悬挂键。每个 O 原子需要 $0.5e$ 才能形成非键合的孤对电子, 三个 O 原子共需要 $1.5e$, 这恰恰是顶层的 Al 原子的悬挂键所能提供的。这样, 单层 Al 原子的终止面提供两个等价的表面, 便能够在保持电中性的前提下自补偿、形成稳定的成键。从静电学上讲, 只有这种终止面才会是稳定的表面。同时, 理论研究也证实单层 Al 终止面是能量最低、最稳定的一个表面。事实上, 这一点已被低能电子衍射研究[12]所证实。

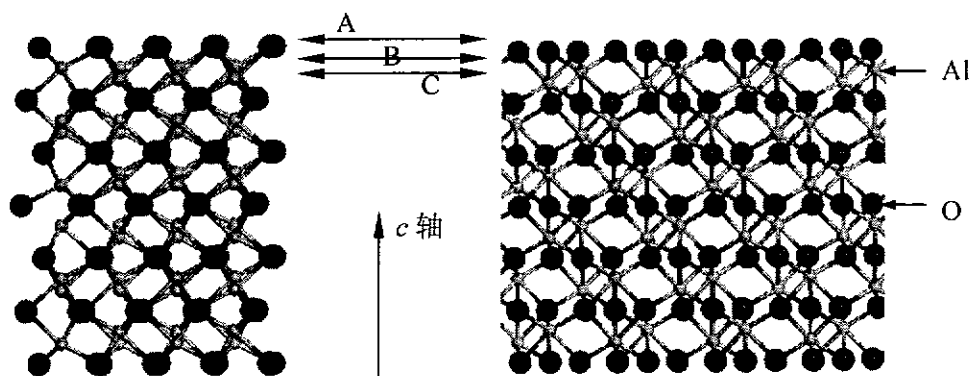


图 3-1 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) 的刚玉结构, 三种可能的终止面:

A 表示 O 终止面; B 表示双层 Al 终止面; C 表示单层 Al 终止面。(其中大球表示氧原子, 小球为铝原子)

当形成 O 终止面时, 需要断开每个表面氧原子的两个成键, Al 原子的键却是完好无损的。因而, 在氧原子上就需要三个电子形成孤对电子, 以便形成化学稳定的表面。可是在这个表面上却没有阳离子的悬挂键来完成这件事情。这种表面就不能满足电中性和化学稳定, 无法实现电荷的自补偿。因而, 这个表面就是

不稳定的。同样,当形成双层 Al 终止面时,也无法实现自补偿,导致表面不稳定[11]。

从静电的角度,单层 Al 原子的终止面能够在保持电中性的前提下自补偿、形成稳定的成键。而其它两种终止面却无法同时满足电中性和化学稳定性这两个要求。从极性的角度去考虑,由于 Al—Al 面的间距非常小(如上文提到的,只有 $0.485\text{\AA}$),一些研究者把蓝宝石结构描述成 Al₂ 金属层(双金属层)和 O₃ 氧层(三氧层)的交替堆垛,[0001]方向便成了极性方向。只有单层 Al 原子的终止面是没有极性的。这时候表面金属原子具有三重对称性,而不是体相中的六重对称性。虽然关于蓝宝石的表面弛豫和稳定表面结构已经早有理论方面的研究,但真正把无重构的稳定 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ 的表面结构定量地确定下来,却是最近的事情。我们可以看到,实际上为了降低表面能,表面几层的晶格会发生弛豫,顶层 Al 原子向体内发生大幅度的收缩,会重新形成 sp^2 杂化,这样它和最近邻的 O 原子几乎共面,而为了使 Al—O 键的键长保持不变,这些 O 原子会向外弛豫[13-17]。本小节主要是对稳定的无极性蓝宝石表面进行预处理及修正,为接下来的极性 ZnO 控制生长提供良好的生长模板。

3-2-2 蓝宝石表面处理方法

单层 Al 终止面是 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ 的三种表面结构中能量最低、最稳定的一个表面。从这样一个稳定表面出发,来进行适当的预处理及修正,可以为接下来的 ZnO 薄膜的控制生长提供基本的重复性较好的模板。在我们的生长实验过程中,主要采用了三种蓝宝石衬底表面的处理方法:

(1) 高温热处理

高温热处理是在超高真空中对材料表面除气的一个常用的手段。利用温度升高过程中,材料表面的吸附原子会发生解吸附现象[18]。提高衬底表面的温度,增加分子热运动能量来促进解吸,边加热边抽真空排气,从而达到清洁衬底表面的作用。

根据原位的残留气体质谱分析仪(Residual Gas Analysis, RGA)的分析,如图 3-2 所示,在升高衬底温度给衬底表面去气的过程中主要会发生如下几个过程:
(a)室温到 250°C 时,去除化学清洗时或者在大气中吸附的水气;(b) 250°C — 600°C ,