

去除在大气中吸附的杂质气体, 比如氧气、氮气、二氧化碳、氢气等; (c) 600°C 以上, 去除蓝宝石衬底在进行切片, 抛光过程中引入的机械损伤层, 提高表面结晶质量。同时可以形成一个稳定的单层铝终止面, 为缓冲层的外延提供确定的金属面终止面生长模板。

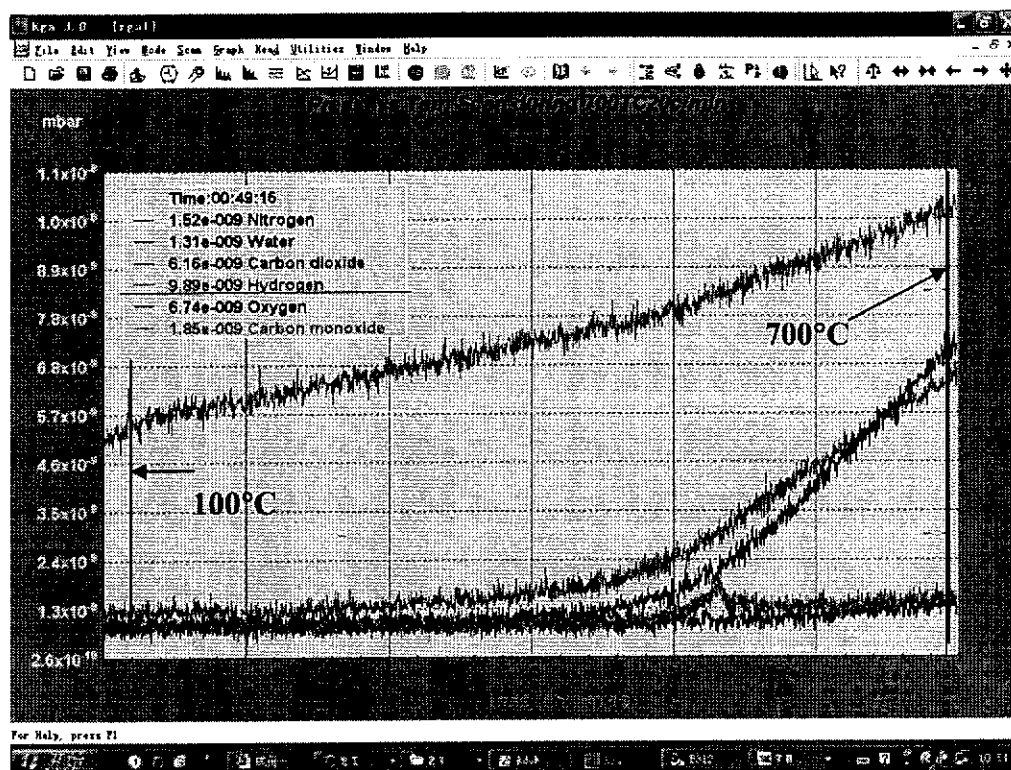


图 3-2 蓝宝石表面去气的过程中各种气体分压的变化情况(RGA)

如图 3-3 所示, (a)和(b)为去气前蓝宝石表面的 RHEED 图案。衍射条纹和衍射点比较暗淡, 衬度不高。随着去气温度的升高, 吸附在衬底表面的气体和杂质逐渐开始脱附, 这些衍射条纹也逐渐变得更加清晰。如图(c)和(d), 在超高真空条件下, 700°C 去气后蓝宝石表面的衍射图案。

(2) 氧等离子体处理——氧终止衬底表面的获得

根据氧等离子体与固体表面相互作用的基本过程, 我们知道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。当活性的氧原子附着在固体表面时, 将使表面的自由能降低。实际上, 当中性氧原子接近表面时, 它将受到表面金属原子的吸引力作用而做加速运动, 并进入低势能的区域。这样就导致了氧原子在蓝宝石金属终止表面上的一个典型的吸附过程。经过

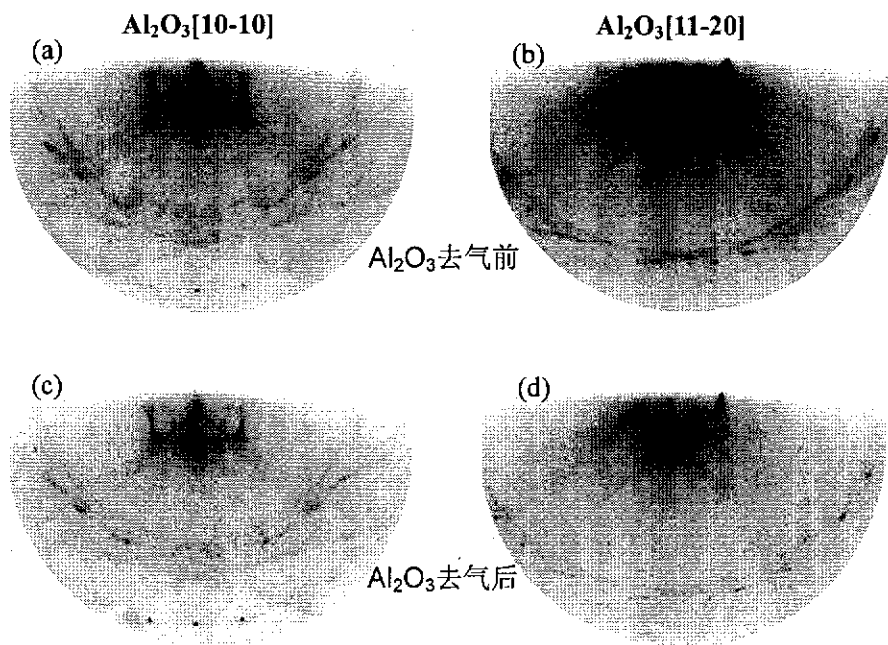


图 3-3 去气前后蓝宝石表面的 RHEED 图案

长时间的氧等离子体作用和吸附原子的积累，在表面上最终会形成一层氧原子的吸附层，以及吸附-脱附的动态平衡。这样我们会在蓝宝石金属终止的表面上得到亚稳的氧吸附层。其过程示意图如图 3-4 所示。

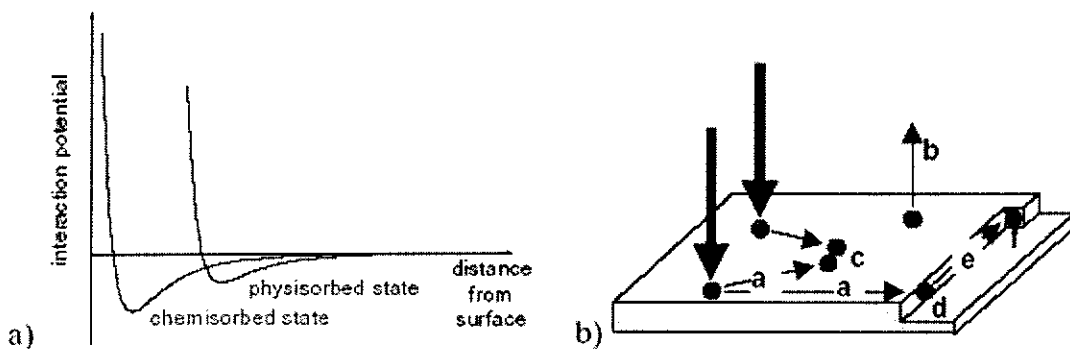


图 3-4 氧等离子体处理衬底表面的物理过程。

(a) 表面的物理吸附和化学吸附过程；(b) 表面吸附和迁移过程。

去气后蓝宝石表面的 RHEED 衍射条纹和衍射点比较明锐清晰，衬度较高，衍射条纹比较细窄，不是很均匀。随着氧等离子体的处理，这些衍射条纹逐渐变得均匀，并且稍微变宽。如图 3-5 所示，(a)和(b)为 400°C 条件下用功率为 400W，流量为 2.0sccm 的氧等离子体处理后蓝宝石表面的衍射图案。

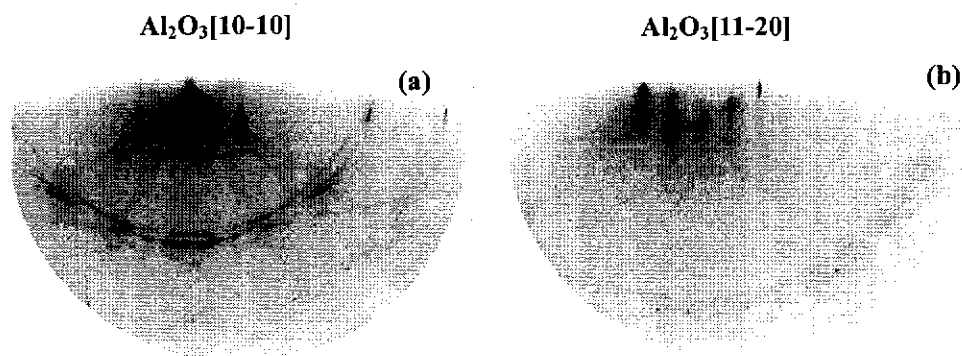


图 3-5 氧等离子体处理后蓝宝石表面的 RHEED 图案

(3) 氮等离子体处理——衬底表面氮化

蓝宝石表面氮化法指的是用氮射频等离子体源(活性氮原子基团)处理蓝宝石衬底, 由氮原子替代表面几层的氧原子, 从而形成 AlN 薄层, 为随后的外延生长提供良好的模板。这一技术已被广泛用于 GaN/ α -Al₂O₃(0001)体系的外延生长。曾有人报道, 在 MBE 法外延的 GaN/ α -Al₂O₃(0001)界面处发现了纤锌矿结构的 AlN 薄层, 它是蓝宝石表面氮化的产物, 它的存在大大提高了 GaN 外延膜的结晶质量[19]。鉴于 ZnO 与 GaN 在结构上的相似性, 采用这种方法对蓝宝石进行预处理, 以达到高质量、单一极性 ZnO 薄膜的外延生长。我们先前的研究已经发现这种方法应用到 ZnO/ α -Al₂O₃(0001)体系的外延生长中, 可以巧妙的通过控制衬底氮化温度实现对单一极性 ZnO 薄膜的控制生长[20-22]。

如图 3-6 所示为蓝宝石衬底氮化前后 RHEED 图案的演化过程。氮化前先进

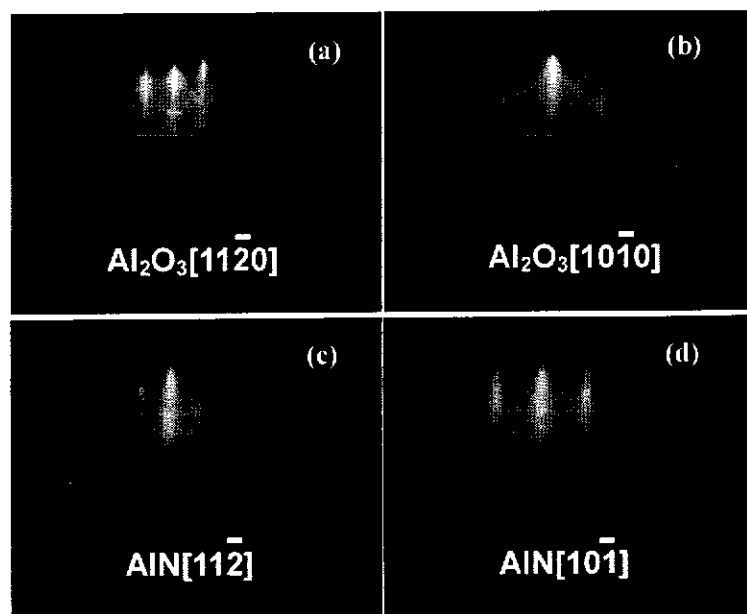


图 3-6 蓝宝石衬底氮化前后 RHEED 图案的演化过程

行氧等离子体处理,以获得均匀的氧终止表面,如图(a)和(b)。明锐匀称的衍射条纹再经过长时间高功率的氮等离子体处理以后(400W 处理 60min),明显变成了氮化铝晶相,如图(c)和(d)所示。从 RHEED 衍射上几乎看不到蓝宝石衬底的衍射条纹,并且可以看出 AlN 和蓝宝石衬底的外延关系满足 $\text{AlN}(10\bar{1})//\text{Al}_2\text{O}_3(10\bar{1}0)$ 和 $\text{AlN}(11\bar{2})//\text{Al}_2\text{O}_3(11\bar{2}0)$ 。

3-3 MgO 缓冲层相结构的确定

MgO 作为异质外延的生长模板或者作为一些光电、微电子或者磁学器件的功能层已经有着广泛的应用。在蓝宝石(0001)衬底上生长 ZnO 薄膜,考虑到 18.3% 晶格失配,采用氧化镁缓冲层作为过渡层来缓解两者之间的差异也受到很多研究小组的关注。Y. F. Chen 等人利用缓慢生长的 MgO 薄层作为过渡层来外延生长 ZnO,得到了具有良好光谱性质的氧化锌薄膜[23-25]。最近日本东北大学的 T. Yao 小组在 MgO/Al₂O₃ 体系上通过控制氧化镁层的厚度来实现单一极性氧化锌的生长[26,27]。他们研究发现,(1) 当氧化镁的厚度小于 1nm 的时候,得到的 MgO 由于受到衬底晶格的影响,会形成纤锌矿结构。在这种超薄层氧化镁上生长的氧化锌薄膜将具有氧极性;(2) 当氧化镁厚度大于 2nm 的时候,将形成岩盐结构的氧化镁。在其上外延得到的氧化锌将具有典型的锌极性。在他们的生长过程中,利用氧化镁厚度这一判据成功实现 ZnO 薄膜的极性控制生长。

MgO 缓冲层不仅极大地降低了衬底与 ZnO 薄膜之间的晶格失配,消除了旋转畴和倒反畴,提高薄膜质量,而且通过形成不同的 MgO 相结构,改变了界面处原子的结合形式,实现了对极性氧化锌薄膜控制的生长。然而,目前对于界面处 MgO 的相结构却没有一个系统的认识,本小节的内容就是将原位的高能电子衍射观测和非原位的高分辨透射电镜技术相结合,详细的分析了界面处多种氧化镁的微观结构,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探讨。

3-3-1 亚稳态超薄纤锌矿 MgO 结构

通常情况下,体材料氧化镁稳定的晶体结构为岩盐相 NaCl 结构。然而在一些特定的条件下,比如高压条件或者各向异性应力条件下,纤锌矿结构的氧化镁

就会出现。这时 MgO 将会从六面体八配位结构转化为四面体六配位结构。近年来对于纤锌矿结构 MgO 的稳定性有许多理论方面的研究工作。而且 Hato 等人[26]也尝试用蓝宝石界面处产生纤锌矿结构的氧化镁来解释氧化锌的极性选择机制。然而并没有直接的实验证据来澄清 MgO 纤锌矿结构的存在。我们利用原位的高能电子衍射确定了蓝宝石表面生成的超薄的纤锌矿结构 MgO，并对其晶格常数进行了分析，并观察到了随着氧化镁厚度的增加发生的纤锌矿向岩盐相自发转变的过程。

在蓝宝石衬底上，(0001)表面经过氧等离子体处理，然后用很小的镁源束流来缓慢生长 MgO，便可以得到纤锌矿结构的 MgO 超薄层。图 3-7 所示为纤锌矿 MgO 表面典型的 RHEED 衍射图案。在衍射几何上，倒易空间的图案具有典型的 2mm 对称性(对称轴为{0001}方向)和矩形的倒格子原胞。这种衍射斑点和纤锌矿氧化锌 RHEED 斑点非常接近，和岩盐矿 MgO 的平行四边形倒格子原胞相

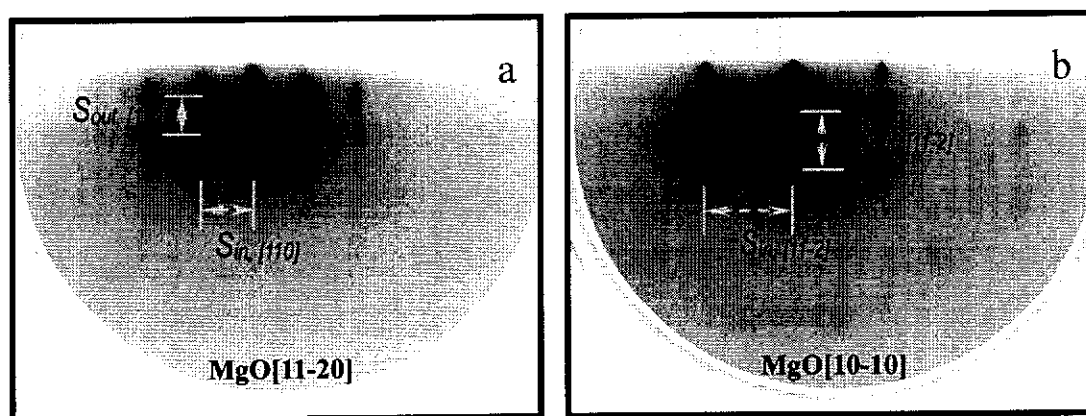


图 3-7 纤锌矿结构氧化镁表面典型的 RHEED 衍射图案

差很远。纤锌矿氧化镁的晶格常数可以利用如下经典的公式来通过对 RHEED 衍射图案进行分析计算：

$$R [\text{mm}] / g [\text{nm}^{-1}] = \lambda L \quad 3-1$$

其中 R 是在实空间 RHEED 观测屏上衍射点之间的距离(以 mm 为单位)，g 是到空间内相类似的距离， λL 是相机常数。在实验中 λL 是可以经由其他条件推算出来的。采用的方法是在保证不改变任何电子束参数的条件下。将蓝宝石的晶格常数和相应的 RHEED 图案与未知的晶体结构进行类比。比如已知蓝宝石晶格常数 c 及其再到空间内对应的距离 S_{out-s} ，则公式 3-1 可以写作：

$$c_{\text{sapphire}} S_{\text{out-s}} = c_{\text{MgO}} S_{\text{out-M}} = k \lambda L \quad 3-2$$

根据这个公式就可以得出纤锌矿 MgO 结构的晶格常数 $a=3.140\text{\AA}$, $c=4.253\text{\AA}$, 如表 3-1 所示。实验得到的纤锌矿结构氧化镁无论是键长还是单位体积均小于稳定的岩盐氧化镁和理论计算的弛豫的纤锌矿氧化镁结构, 由此可见界面处生成的氧化镁处于一个压应力状态。

表 3-1 纤锌矿 MgO 结构的晶格常数

	Rocksalt MgO	Ideal wurtzite MgO ^a	Relaxed wurtzite MgO ^a	Experimental wurtzite MgO ^b	Experimental wurtzite ZnO
$a(\text{\AA})$		3.199	3.413	3.140	3.25
c/a		1.633	1.204	1.354	1.602
c	$d_{111}=4.864$	5.224	4.109	4.253	5.207
u		0.375	0.5	0.432	0.382
Bond length ($\text{\AA}$)	2.11	1.959	$1.971 \perp c$	$1.880 \perp c$	$1.973 \perp c$
		1.959	$2.055 \parallel c$	$1.627 \parallel c$	$1.922 \parallel c$
a_{cubic}	4.213	4.524			4.49
Sublattice($\text{\AA}$)	2.978	3.199	3.413	3.140	3.249
Volume per molecule ($\text{\AA}^3$)	$18.7^{\text{a}\&\text{c}}$	17.8^{a} (23.2 ^c)	$20.7^{\text{a}\&\text{c}}$	18.2	23.8

^a 见文献[28], ^b 我们的实验值, ^c 我们的计算值。

通常, 纤锌矿结构是用 a , c/a 比率以及内在参数 u 来进行表征的。其中 a 为(0001)面内晶格常数, c/a 值可以表达纤锌矿中 Mg-O 四面体偏离正四面体的程度, u 代表 Mg、O 两种六角密堆积的亚晶格之间的相对位置。我们将实验得到的纤锌矿氧化镁和两种理论计算的氧化镁结构[28]进行了对比。两种理论结构一种是理想纤锌矿 MgO, 另一种是弛豫后的纤锌矿 MgO。Lambrecht 等人通过第一性原理局域密度泛函近似的全能计算, 发现在结构弛豫的过程中, Mg 和 O 形成的曲折的六角环逐渐变平。也就是说纤锌矿结构当中的近邻的 Mg-O 双层趋向于弛豫到同一层内。我们发现, 实验得到的纤锌矿 MgO 确实有这种趋势。但是, 无论是四面体的扭曲程度还是内在参数, 实验值和弛豫结构值都没有非常吻合。也就是说, 理论上的理想纤锌矿结构和弛豫的纤锌矿结构是两个极限, 实验得到的 MgO 往往由于外界条件(比如压力、各向异性应力因素)作用而介于两者之间。相应的结构参数见表 3-1 和图 3-8。

为了进一步理解氧化镁 RHEED 衍射图案中点状花样的结构起源, 我们利用

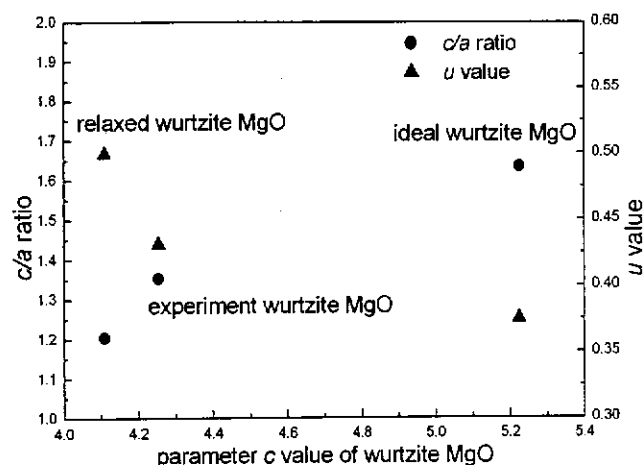


图 3-8 纤锌矿结构氧化镁参数比较

Web Electron Microscopy Applications Software (WebEMAPS)软件[29]对如上三种结构进行了衍射动力学模拟。三种结构产生的模拟衍射图案如图 3-9。在两个不同的衍射方向上,无论是衍射几何还是衍射点相对强度,氧化镁结构的模拟结果与实验中得到的 RHEED 斑点完全吻合。图中我们可以看出,三种结构在[10-10]和[11-20]均具有相似的衍射几何,典型的 2mm 对称性和矩形的倒格子原胞。可是衍射点的相对强度和两个相邻倒格矢的比率却是不同的。这主要是由于晶格常数的差异引起的。

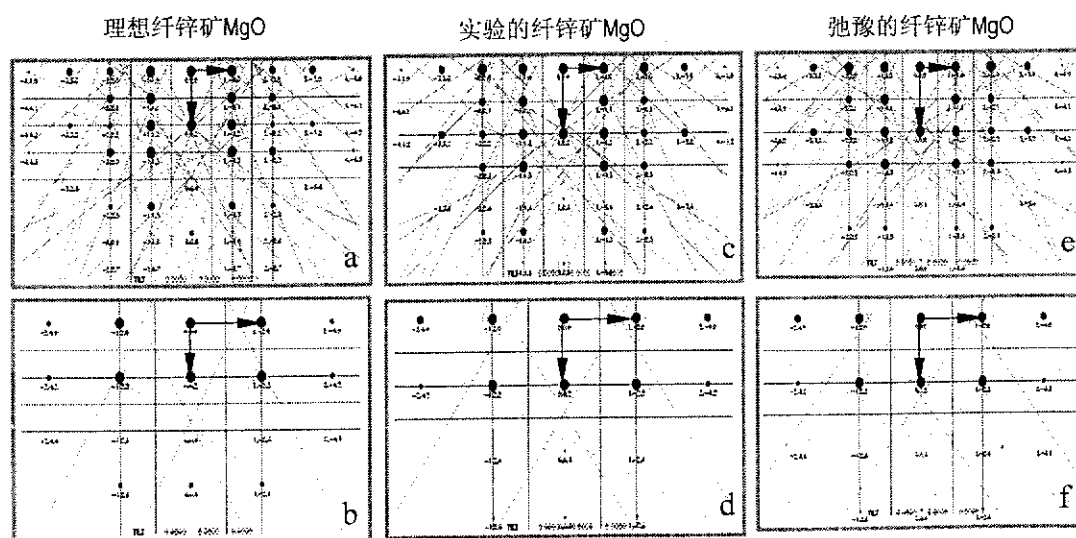


图 3-9 利用 WebEMAPS 软件得到的三种纤锌矿结构 MgO 结构衍射动力学模拟

实验上获得纤锌矿结构氧化镁的关键是平整均匀的超薄层 MgO 的生长。伴随着生长的进行, MgO 厚度逐渐增加,应力开始逐渐释放,这种纤锌矿结构很

容易就会转变为稳定的岩盐结构。纤锌矿 MgO 超薄层的临界厚度是 1nm, 当 MgO 厚度超过这个值时, 就会发生一个从纤锌矿向岩盐变化的一个相变。这个临界厚度和文献中的报道值相吻合。

3-3-2 稳定的岩盐相 MgO 结构

第二种 MgO 界面结构为稳定的岩盐相结构, 即两套面心立方(Mg, O 各一套, 沿任意晶轴方向相对平移二分之一一个单位)相互叠套在一起。这种结构的 MgO 在作为氧化物材料异质外延的生长模板[30,31], 作为一些光电、微电子器件的高介电层或作为磁学器件的隧道结功能层已经有着非常广泛的应用[32-35]。作为氧化锌生长的缓冲层, 由于外延界面的复杂性, 氧化镁在生长过程中会出现两类岩盐相结构。一种是无孪晶畴的单晶 MgO, 另一种是具有 180° 孪晶畴的岩盐相结构 MgO。

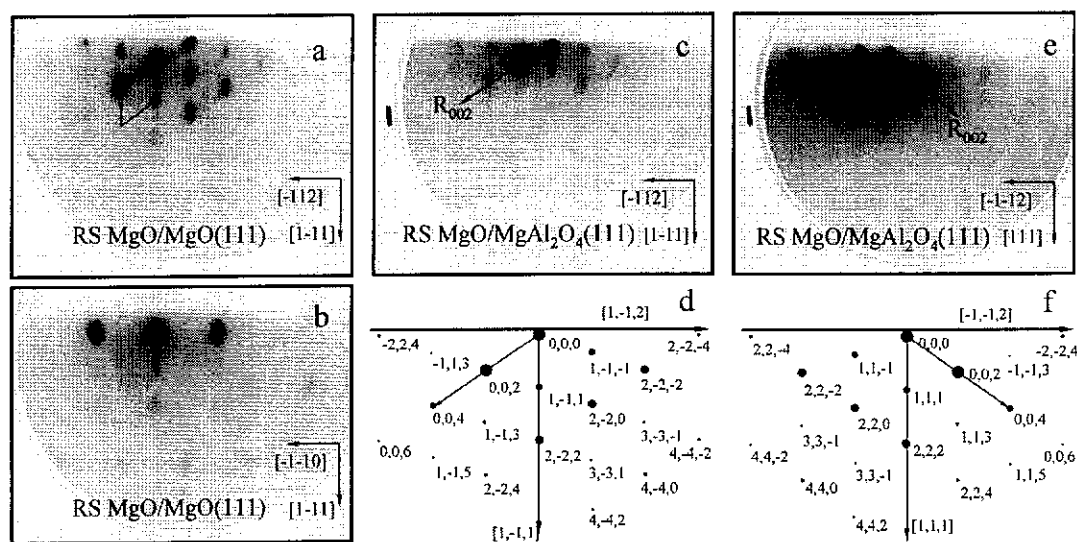


图 3-10 典型的单畴 MgO 岩盐结构的 RHEED 图案

单畴的 MgO 岩盐相结构通常是在 MgO(111) 或者 $\text{MgAl}_2\text{O}_4(111)$ 衬底上获得的。图 3-10 是在 MgO(111) 衬底上获得的典型的单畴 MgO 岩盐结构的 RHEED 图案。从衍射几何上来看, 倒易空间内倒格子原胞为平行四边形, 衍射斑点不具有 m 对称性, 只具有 2 重对称性[36]。虽然 $\text{MgAl}_2\text{O}_4(111)$ 衬底与 MgO 存在 4.3% 的晶格失配, 但是在 MgO(111) 衬底上同质外延得到的单晶 MgO 的衍射图斑与在 $\text{MgAl}_2\text{O}_4(111)$ 衬底上得到的 MgO 衍射花样并没有太大区别。

RHEED 衍射斑点的指标化标定和透射电镜采用的方法完全相同[37,38]。首

先找两个共点的对应低密勒指数面(002)和($\bar{1}\bar{1}$)的倒易矢量, 测量其长度的比值 $R_{002/1-11}$ 和相对的夹角, 然后将其与模拟出来的衍射图案进行比照, 就可以将 RHEED 图样中的衍射点完全标定出来。对于氧化镁 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, 两种不同的衍射图样及其相应的标定结果如图 3-10(e)和(f)所示。在 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 等效晶相上, 存在着两种不同的 RHEED 衍射图样, 如图 3-10(c)和(d)。它们的差异主要在于, 两种衍射图斑的电子束入射角相差 60° 。在图(c)和(e)中, 倒格子 R_{002} 矢量的方向指向八点钟方向, 而在(d),(f)中却是指向四点钟方向。固定电子束方向不变, 当样品以 $\langle 111 \rangle$ 晶向为旋转轴旋转时, c 图样和 e 图样每隔 60° 交替出现, 每隔 120° 重复出现自己。在这两种衍射图样中都只具有 2 重对称性, $\langle 002 \rangle$ 为两重对称轴。

为了进一步确定原位 RHEED 观测到的结果, 我们对单畴的岩盐相氧化镁界面结构进行了高分辨透射电镜研究。如图 3-11 所示为衬底与 ZnO 界面处生成的岩盐相氧化镁结构, 带轴方向为 $\text{MgAl}_2\text{O}_4[10\bar{1}]$ 。在氧化锌区域中选择一个, 在氧化镁缓冲层中选择了三个典型的区域进行傅里叶变换, 如图中方框所示。得到的相应衍射斑如图中右侧小图所示。对比后发现, 三个 MgO 区域傅里叶变换后的衍射斑点具有完全相同的衍射几何, 对称性上来看都具有二重对称性, 和反射式高能电子衍射得到的信息完全吻合。

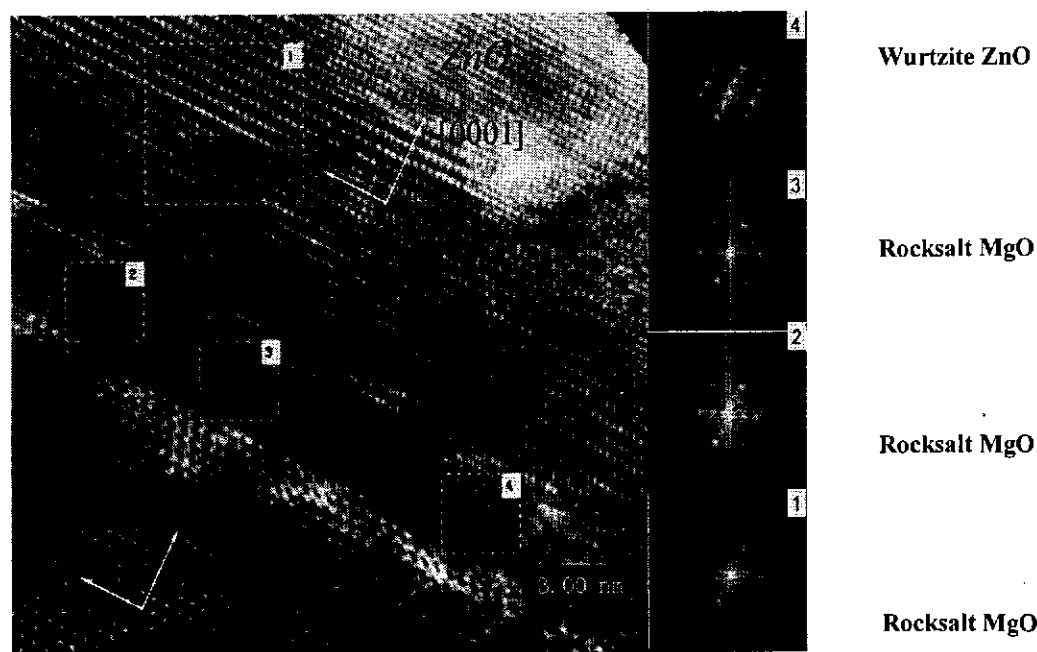


图 3-11 所示为衬底与 ZnO 界面处生成的无孪晶的岩盐相 MgO 结构

在蓝宝石(0001)衬底上通常获得的是具有 180° 孪晶畴的岩盐相 MgO 结构。孪晶的形成在立方晶系的材料体系中是非常普遍的[39,40]。图 3-12 是典型的孪晶畴岩盐结构 MgO 的 RHEED 图案。从衍射几何上来看,和单畴的岩盐结构相比,出现了新的对称性,即以 $[111]$ 轴为中心的反演对称。衍射斑点不只具有 2 重对称性,也产生了 m 对称性。在蓝宝石(0001)面上外延 $[111]$ 取向的岩盐结构 MgO,由于氧化镁在该方向上有很强的极性,通常出现小面化现象,会以三维岛状形式生长。两类相对旋转 180° 的三棱锥岛会同时出现在生长表面上。这些小岛跟衬底具有相同的外延关系,当他们逐渐长大并连在一起的时候会形成两个互为孪晶的晶畴,并形成 180° 旋转畴界。当电子束入射时,两种晶畴具有不同的衍射图样,分别如前文所述图 3-10(c)和(e),衍射得到的图样同时叠加在一起,便形成了如图 3-12(a)所示的衍射斑点。对应的指标化如图 3-12(b)所示,圆圈的大小代表相对强度。对于这样一种结构,当电子束垂直于孪晶轴入射,即平行于孪晶面,岩盐结构氧化镁及其孪晶在孪晶面内具有相同的衍射;对于其它晶面而言,它们具有不同的衍射,这些衍射之间有确定的几何关系。在图 3-12 中,我们选择其中一个晶畴的 $[110]$ 方向作为带轴(电子束入射方向,则 $[-1-10]$ 为孪晶的带轴),以 $(1-11)$ 为孪晶面,则主畴和孪晶畴具有相同的 $(1-11)$, $(-11-1)$, $(2-22)$, $(-22-2)$, $(3-33)$, $(-33-3)$ 衍射点。那么孪晶畴其他的衍射点可以看作是主畴的衍射点以孪晶轴 $[-1-10]$ 为旋转轴做 180° 旋转操作所形成。

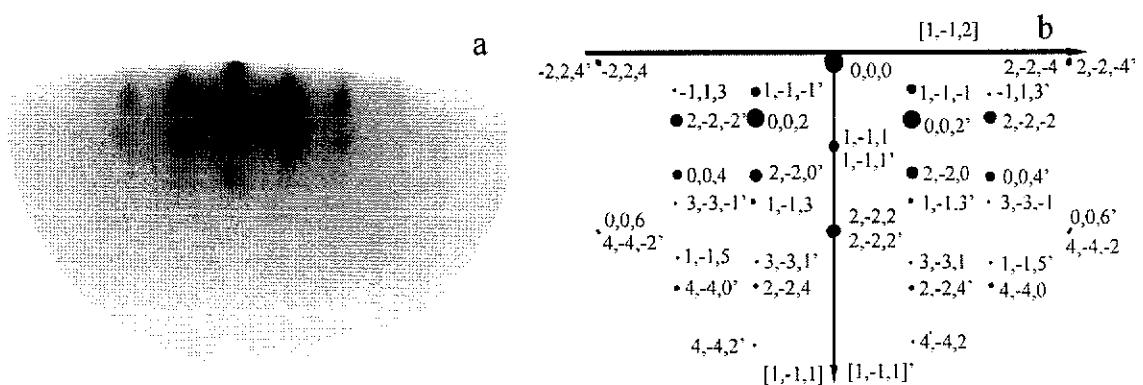


图 3-12 典型的孪晶畴岩盐结构 MgO 的 RHEED 图案

在蓝宝石(0001)衬底上生长 MgO 的过程中,如果衬底表面处理不干净或者对金属源和等离子体源的束流比不合适,常常会获得的是纤锌矿结构 MgO 和有

孪晶畴的岩盐相结构 MgO 的混合型缓冲层。这主要是由于纤锌矿结构的相变临界厚度很小，一旦超出厚度就会发生将岩盐结构转变的相变过程，从而导致两相共存。图 3-13 是混合相的 MgO 的 RHEED 图案及衍射斑点示意图，圆圈的大小代表相对强度。相当于将上文提到的纤锌矿 RHEED 图样和有孪晶的岩盐 MgO 图样叠加在一起形成衍射花样。

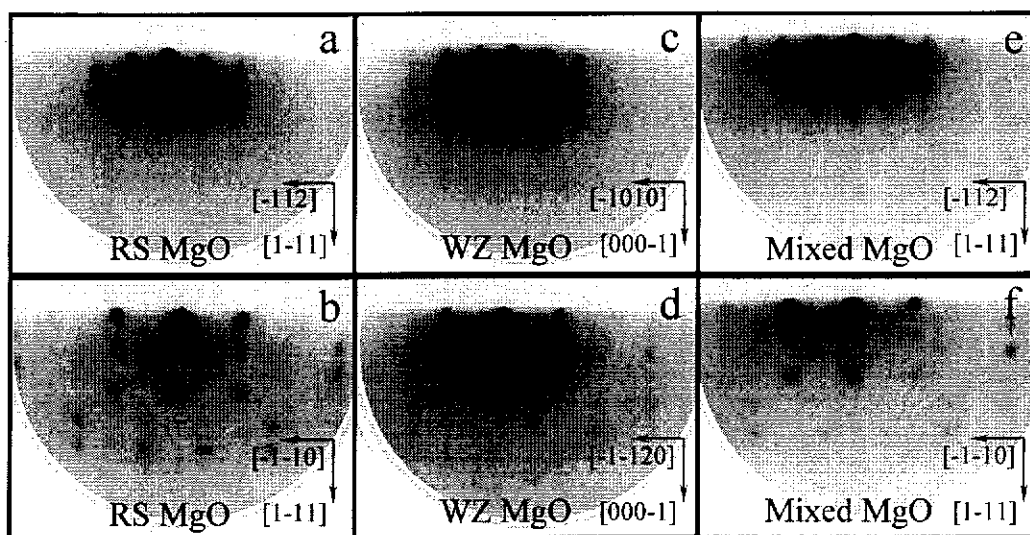


图 3-13 是混合相的 MgO 的 RHEED 图案

3-3-3 MgO 在蓝宝石表面的浸润层结构

氧化锌生长初期的形核对于薄膜失配应变的释放以及薄膜质量的提高具有决定性的影响。通过将衬底高温去气与金属镁薄层的低温沉积和氧化相结合的方法，简便有效地获得了浸润层结构的氧化镁形核层，实现了在大失配衬底上的 ZnO 单晶薄膜的控制生长。采用 MgO 浸润层结构作为缓冲层，与别的方法不同之处主要在于：生长 ZnO 缓冲层之前，在超高真空下进行金属镁薄层的沉积与退火，然后在富镁条件下将得到的 Mg 修饰层进行氧等离子体处理。首先在较高的温度下对蓝宝石(0001)衬底表面进行充分的去气处理，得到均匀的单层铝终止面（前文已经提到，单层铝终止面是蓝宝石衬底的稳定表面）；在超高真空条件下，低温进行金属镁薄层的沉积；然后逐渐升温蒸掉大量的 Mg 后，将镁修饰的衬底表面在一定温度下进行退火和氧等离子体处理，残余的金属镁将与氧原子反应结合，并在富镁条件下形成氧化镁浸润层。由于金属镁的迁移长度很长，因此可以获得分布均匀的氧化镁形核层，为 ZnO 形核提供了一个非常理想的模板，

解决了蓝宝石(0001)面上外延生长氧化镁形核层时难以控制的问题。

蓝宝石衬底经过高温去气处理后获得了单层铝终止的表面,然后通过金属镁薄层的沉积、退火与氧化来控制界面过程,从而在富镁条件下实现超薄氧化镁浸润层的制备。界面控制的基本过程如下:1.蓝宝石衬底升温到 700°C 去气 30 分钟,以得到单层铝终止的蓝宝石(0001)表面;3.在气压优于 $1 \times 10^{-8} \text{ mbar}$ 条件下,衬底温度 80°C 时沉积金属镁,镁束流的等效蒸汽压为 $1 \times 10^{-7} \text{ mbar}$ 左右,获得 3~5nm 厚的金属镁薄层;4.在 300°C 下退火,让镁原子在蓝宝石(0001)表面充分的迁移、脱附;5.将镁修饰的蓝宝石表面进行 30 分钟左右的射频氧等离子体处理,射频功率为 350W,氧气流量为 2.5sccm,使得在富镁条件下镁原子和活性氧原子反应结合,最终获得超薄的氧化镁界面缓冲层作为 ZnO 外延的模板。

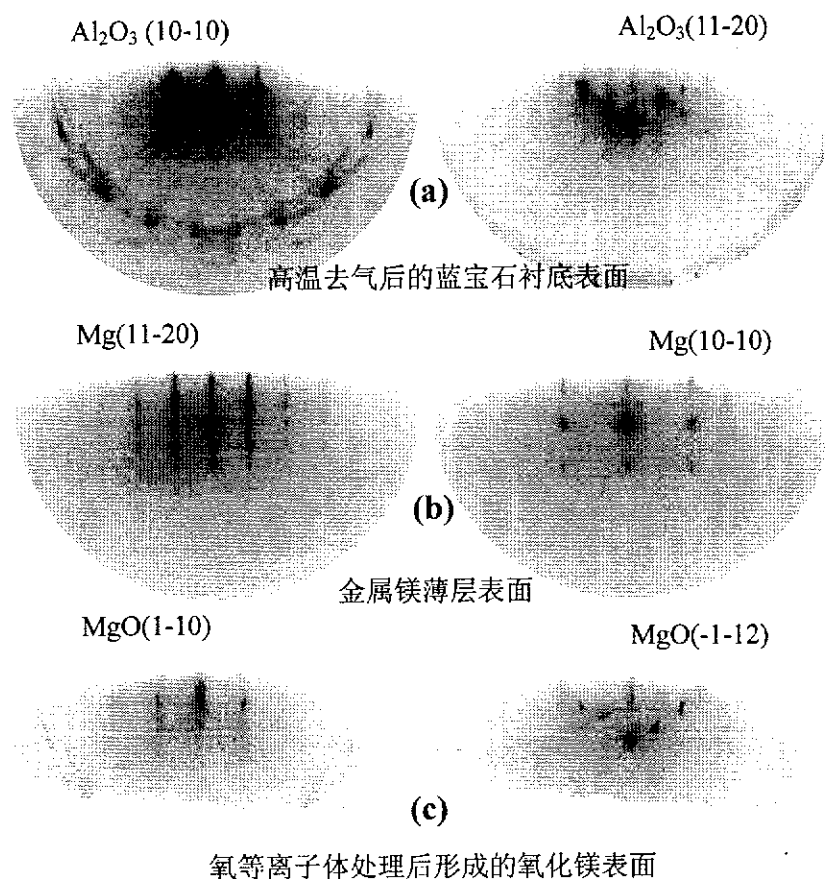


图 3-14 Mg 浸润层生成过程中 RHEED 图样的演化

在 MgO 的沉积过程中,利用反射式高能电子衍射 (RHEED)对生长过程进行原位观察,其结果如图 3-14 所示。其中图(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, $\text{Mg}(0001)$ 薄膜具有很好的结晶性以及平整的表面。这一金属镁层经过退火后, 部分蒸发掉, 只留下少部分对衬底表面进行修饰, 并与氧等离子体作用、键合, 然后形核, 形成 MgO 薄层, 如图 3-14(c) 所示。此时金属镁的图案消失, 只留下氧化镁(0001)超薄层。在外延氧化锌薄膜之后, 利用界面 HRTEM 对这个界面结构的分析发现, 界面处成键比较零乱, 氧化镁完全浸润在衬底表面, 看不到有明显的 MgO 结构的生成, 如图 3-15。

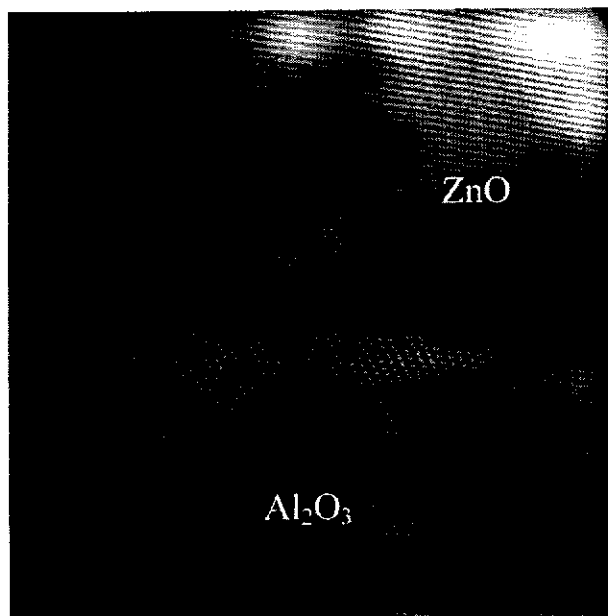


图 3-15 Mg 浸润的蓝宝石和氧化锌之间的界面结构的 HRTEM 图像。可以看出界面处成键比较零乱, 氧化镁完全浸润在衬底表面, 看不到有明显 MgO 结构生成

3-3-4 衬底 c 轴方向周期势场对 MgO 结构的调制作用

在低维材料的外延过程中, 衬底表面的晶格及其对称性是一个至关重要的因素[41,42]。绝大多数的外延体系或者理论方面的模型都是基于薄膜与衬底在二维面内的匹配关系[43-45]。然而在生长方向上的层间的对称性在决定外延层结构上有时也会起到重要作用, 尤其对于氧化物/氧化物这样的外延体系[46]。比如, 四角钙钛矿结构的铁电体氧化物在层间极化方向上出现压应力时就会趋向于转变到一种具有层间张应力的结构[47-49]。按照对氧化物表面确切的并且广泛使用的定义[50]: 第一类氧化物表面是由阴离子和阳离子共面组成的不带静电荷的中性原子层; 第二类氧化物表面是由阴离子层和阳离子层交替堆垛并且对称分布形成的单层带静电荷但极化矢量却为零的层状表面; 第三类表面是由阴离子层和阳离子层交替堆垛但不对称分布形成的不仅单层带静电荷而且极化矢量不为零的极性表面。这一类表面相反电荷层交替堆垛, 相邻两层之间形成静电势场, 并且在

垂直表面方向形成 $- + - +$ 这样一个周期性电荷分布。将这样一个表面作为生长模板, 表面附近的电荷分布必然会影响外延过程中沉积原子的生长位置, 进而影响到界面层的晶体结构。这对于界面结构的控制起到很重要的作用。对于研究 c 轴方向周期性势场的层间作用对外延薄膜结构的影响来说, $\text{MgO}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ 和 $\text{MgO}/\text{MgAl}_2\text{O}_4(111)$ 是理想的外延体系。

氧终止的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ 表面和 $\text{MgAl}_2\text{O}_4(111)$ 表面作为第三类表面, 在正负离子层交替堆垛上具有相同的性质。氧离子形成的亚晶格都可以看成是两种衬底中的骨架, 因为在垂直表面方向上相邻两层氧离子之间的距离 d_{o-o} 为静电场的最小周期。在两种衬底上生长氧化镁的过程如下: 首先在超高真空条件下 700°C 去气 30min; 再以 400W 的功率和 2.0sccm 的束流, 氧等离子体处理 20min 以获得氧终止的表面; 然后开始所谓的近平衡生长过程[51,52], 即在较高的温度下 (600°C), 以非常缓慢的生长速度 (0.02 nm/min) 来生长氧化镁缓冲层。在这样的条件下, 沉积原子有充足的时间和能量迁移到使系统总能最低的位置。这样, 衬底层间势场引起的效应就会被放大, 并对界面结构的生成产生影响。

在蓝宝石衬底上以这种方式生长氧化镁, 将会观察到典型的 SK 生长模式。对于相应的 RHEED 观测, 在生长初期, 首先观察到弥散模糊的线状图斑, 这说明在蓝宝石表面得到了一层平整的六角氧化镁浸润层。随着厚度的增加, 线状的花样逐渐变为拉长的点状图斑, 这时通过衍射点之间的相对位置和间距, 可以判断出此时的氧化镁为纤锌矿结构。衍射图样如图 3-16(a)和(b)所示。对此时生成的亚稳态的氧化镁结构的晶格常数进行推算, 相关数据见表 3-2, 我们不难发现纤锌矿结构 MgO 继承了蓝宝石衬底在 c 轴方向上的晶格常数和对称性。如果继续生长, 厚度的增加将会导致拉长的点状衍射逐渐变成粗大模糊的岩盐 MgO 的衍射点, 如图 3-16(c)和(d)。这说明发生了典型的二维生长向三维生长的转变。这个过程也是纤锌矿结构向岩盐结构转变的过程。对于生长初期的 MgO 而言, 蓝宝石衬底晶格中比较小的 $d_{o-o}(2.168\text{\AA})$ 使得外延时的氧化镁更愿意生成具有和衬底接近的结构, 也就是拥有相近的 $d_{o-o}(2.127\text{\AA})$ 的纤锌矿结构而不是拥有较大的 $d_{o-o}(2.431\text{\AA})$ 的岩盐结构。而且, 纤锌矿 MgO 中氧离子的堆垛顺序和衬底中氧离子 HCP 的堆垛顺序严格保持一致。

在衬底层间势场作用下, 对纤锌矿氧化镁产生 c 轴方向压应力, 从而导致了

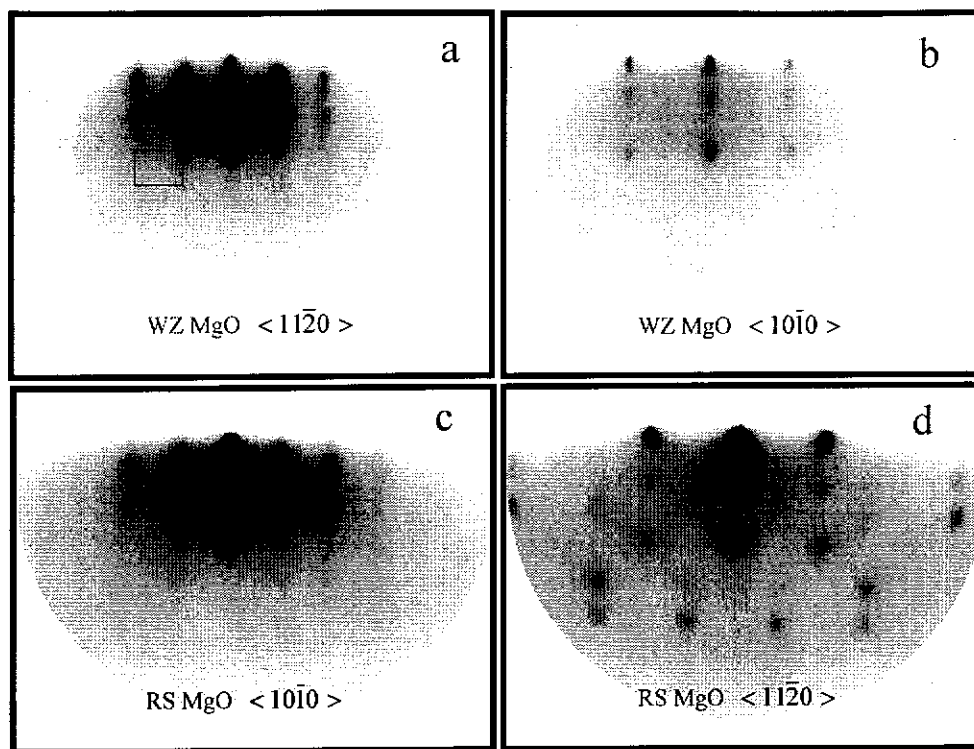


图 3-16 当 MgO 厚度小于 1nm 是为纤锌矿结构氧化镁，
超过 1nm 时发生 WZ 向 RS 的结构相变

极性的增加。实验中得到的结构常数 $a=3.140\text{\AA}$, $c=4.253\text{\AA}$ 以及 $c/a=1.354$ 远远偏离于 1.633 可以看出, 这种结构的 Mg-O 四面体偏离正四面体很远。而内建参数 $u=0.432$ 也跟理想的纤锌矿结构相差很远。这些都说明实验得到的纤锌矿 MgO 具有很强的极性。根据电偶极矩简化计算, 将参与其中的电子数目(两个电子)和正负电荷中心偏离的距离($0.285\text{\AA}$)相乘, 就可以得到自发极化电偶极矩的强度, 大约为 $9.1\times 10^{-30}\text{C}\cdot\text{m}$ (2.74 Debye)。这个强度大概是纤锌矿氧化锌结构中自发极化强度的 12 倍。正是这种具有强极性的纤锌矿结构的氧化镁在界面处的出现, 才成功的控制了氧极性 ZnO 的外延生长。

当 c 轴方向上受到蓝宝石衬底限制或者调制, 亚稳的纤锌矿 MgO 会试图在生长平面内弛豫晶格以便降低体系能量。两种晶格的外延关系是以 $7l_{[11\bar{2}0]}^{\text{MgO}} = 8l_{[10\bar{1}0]}^{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 实现的典型的畴匹配, 匹配关系为 $\text{MgO}[10\bar{1}0]//\text{Al}_2\text{O}_3[11\bar{2}0]$ 。畴匹配是相对松散的一种匹配方式, 在一定程度上它可以根据内应力自由的选择匹配畴的大小, 同时伴随位错的产生。稳定的岩盐结构氧化镁和蓝宝石的晶格失配为 8.3%, 通常在应力作用下晶格产生畸变后, 晶格失配会更小。然而对于受到蓝宝石衬底

表3-2 各种氧化镁亚稳相的结构参数

	Ideal wurtzite MgO ^a	Relaxed wurtzite MgO ^a	Experimental wurtzite MgO ^b by RHEED	Experim ental SF MgO ^b by HRTEM	Rocksalt MgO ^a	α -Al ₂ O ₃ (0001)	MgAl ₂ O ₄ (111)
$a(\text{\AA})$	3.199	3.413	3.14	2.838	4.211	4.759	8.075
c/a	1.633	1.204	1.354				
c	5.224	4.109	4.253	7.055	$2d_{III}=4.864$	12.911	$3d_{III}=7.112$
u	0.375	0.5	0.432				
Bond length ($\text{\AA}$)	$1.959 \perp c$ $1.959 \parallel c$	$1.971 \perp c$ $2.055 \parallel c$	$1.880 \perp c$ $1.627 \parallel c$		2.11	1.969 1.856	Mg-O=1.916 Al-O=1.927
Sublattice($\text{\AA}$)	3.199	3.413	3.140	2.838	2.978	2.522	2.862
$d_{O-O}(\text{\AA})$	2.612	2.055	2.127	2.352	2.431	2.168	2.371
O anion stacking	hcp	hcp	hcp	fcc	fcc	hcp	fcc
Volume per molecule ($\text{\AA}^3$)	17.8	20.7 ^a	18.2	16.4	18.7		

^a from reference [28], ^b from our experiments.

调制纤锌矿 MgO 而言, 这个失配度竟然增加到了 13.9%。也就是说纤锌矿 MgO 为了适应蓝宝石 c 轴方向的小周期, 而扩大了在生长平面内的二维晶格以降低系统能量。这说明 c 轴方向的晶格的继承是首要的, 在满足 c 方向的匹配后, 通过其他方向的晶格常数变化来降低能量。同时, c 轴方向晶格常数的减小和面内常数的增加恰恰正是极性增强的内在原因。

纤锌矿结构表面上如果继续生长 MgO, 应变能会随着 MgO 厚度的增加而逐渐增大, 同时也由于自发电偶极矩引起的表面电荷的积累带来的不稳定性, 从而导致纤锌矿结构到岩盐结构的相变过程。当厚度超过 1nm 的时候, 发生典型的二维生长向三维生长转变, 也是纤锌矿结构到岩盐结构相变开始逐渐发生的过程。

为了进一步研究衬底 c 轴方向周期性势场的调制作用, MgO/MgAl₂O₄(111) 体系被选择用来作进一步的验证。沿 MgAl₂O₄[111]方向, 氧离子的亚晶格按照 FCC 的方式进行堆垛, 这一点与蓝宝石中的 HCP 不同。与蓝宝石中双 Al 金属层类似, 在 MgAl₂O₄ 结构中 Mg-Al-Mg 三金属层相互之间非常紧密的挨在一起。当把这三层金属层近似看作是一层来考虑在生长方向上的堆垛时, $- + - +$ 分布的周期势场就产生了。利用高分辨透射电镜, 在 MgAl₂O₄(111)表面确定了一种受到衬底势场调制的 Stacking-Fault 氧化镁结构(SF MgO), 厚度达 10nm, 如图 3-17。

电子束入射方向为 $\text{MgAl}_2\text{O}_4[10\bar{1}]$, 在界面处我们选择了四个较大的区域来做傅里叶变换。第一个区域选在氧化锌缓冲层上, 其他三个区域选在 MgO 上。氧化镁区域上的傅里叶变换图斑具有典型的 $2mm$ 对称性。这种对称性是立方结构如闪锌矿或岩盐结构所不具有的, 它们具有的应该是 2 重对称性。通常 $2mm$ 是纤锌矿结构的对称性。然而在这里我们仍然不能根据 $2mm$ 把这种结构确定为纤锌矿结构, 因为这种结构还具有典型的...*abcabc*...堆垛。这对于六角晶系的纤锌矿结构来说是反常的。

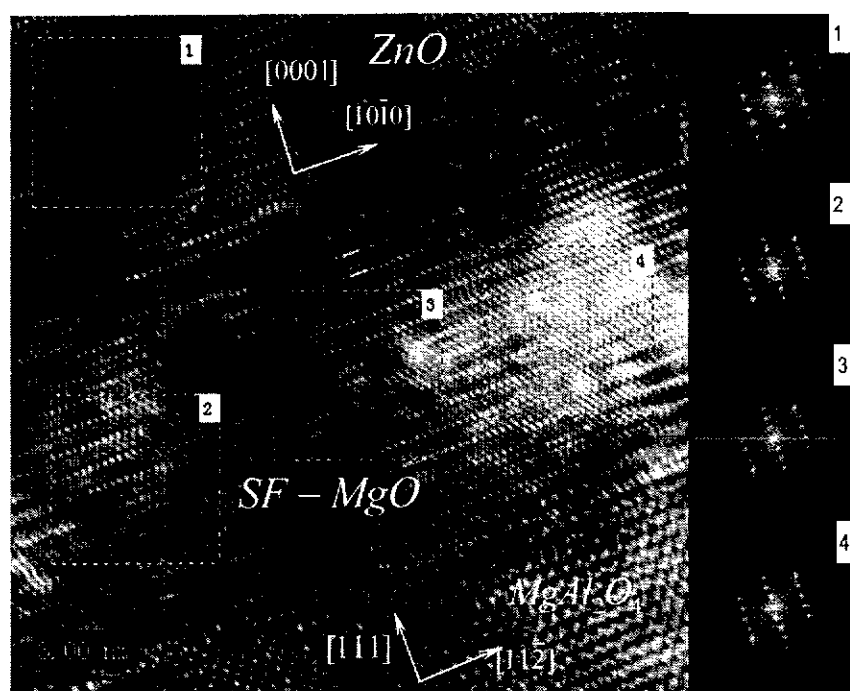


图 3-17 $\text{MgAl}_2\text{O}_4(111)$ 表面确定了一种受到衬底 c 轴周期势场调制的 Stacking-Fault 氧化镁结构(SF MgO), 厚度达 10nm。

在应力集中的界面, 堆垛缺陷作为主要的扩展缺陷使得氧化镁在衬底周期性势场调制作用下形成了一种新的结构: SF 结构[53]。这种结构在以前的理论研究有人做出过相关讨论。SF 结构的基本堆垛单元是六角的 Mg-O 双层。从高分辨界面结构当中, 我们可以推断出三种不同的堆垛顺序: ABC, ABA 和 ABAC, 如图 3-18(a-c)所示。在这三种不同的堆垛方式中, MgO 在生长方向上的周期完全一致, 并且和衬底相应的周期 $7.055\text{\AA}$ 也是完全吻合。从高分辨像的强度分析也可以精确的测量出三种 SF 堆垛周期非常接近 $7.055\text{\AA}$ 。如图(a)所示的 ABCABC

堆垛当中, A 层到 A 层之间的距离固定的保证 $7.055\text{\AA}$, 而 B、C 两层却离开他们原来 FCC 的位置, 在衬底层间势场压应力作用下彼此相互靠近。这样一个原本典型的 FCC 堆垛局部被压缩, 这时 SF 结构可以被看成是扭曲在一起的两个六角层和另一个固定的六角单层构成。同样如图(b)(c)所示的另外两种堆垛 ABAABA 和 ABACABAC 也可以看作是两层(或是三层)受压的六角层 BA(或 BAC)和另外一层 A 堆垛在一起形成的结构。这种结构可以被认为是一种类纤锌矿结构的 AXAX 堆垛。A 是固定层, 保证堆垛周期, X 是受压的、扭曲的、有断键的多层结构。只有这种方式才能够使 SF 结构的氧化镁同时满足 abcabc 堆垛和 FFT 当中的 $2mm$ 对称性。同样, SF 结构的氧化镁的形成要归因于衬底的 c 轴方向周期性势场作用: 其中氧层之间的间距和衬底的保持一致, 同时阳离子的堆垛顺序和衬底一样也保持 abcabc 的顺序。SF 氧化镁结构层间六角亚格子为 $2.83\text{\AA}$ 和衬底的亚格子非常接近, 如表 3-2。两者之间的外延关系满足 $\text{MgO}[10\bar{1}0]//\text{MgAl}_2\text{O}_4[10\bar{1}0]$ 。

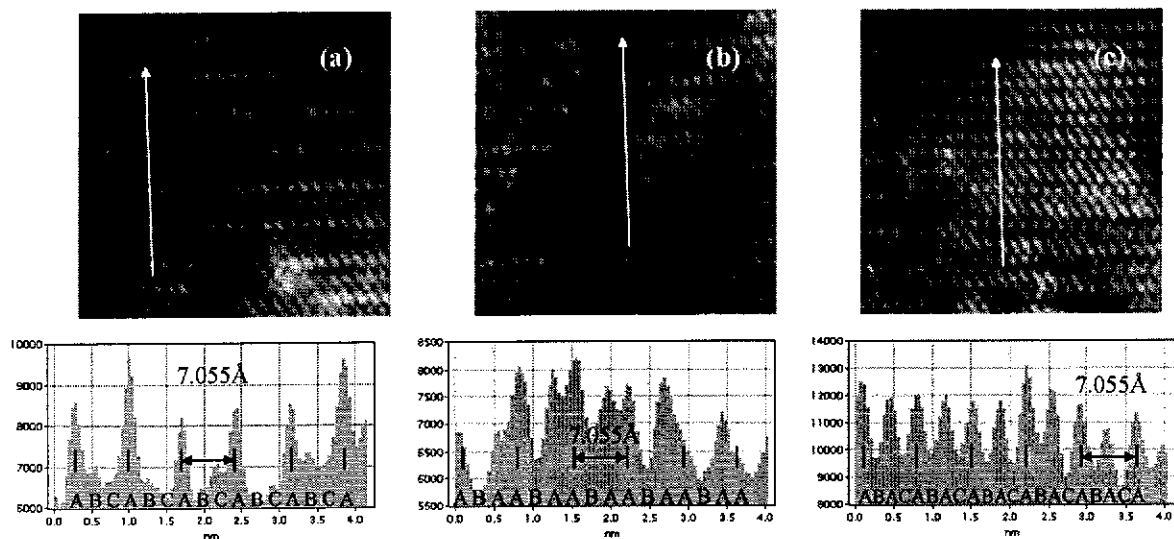


图 3-18 亚稳态 SF 结构 MgO 中三种不同的堆垛方式

氧化物第三类表面异号电荷层交替堆垛, 相邻两层之间形成静电势场, 并且在垂直表面方向形成 $- + - +$ 周期性电荷分布。这样一个表面作为生长模板, 表面附近的电荷分布影响了外延过程中沉积原子的位置, 进而影响到外延层的结构。这对于界面结构的控制起到很重要的作用。如图 3-19 列出了在近平衡生长条件下和远离平衡生长条件下分别得到的亚稳相和稳相的 MgO 结构。

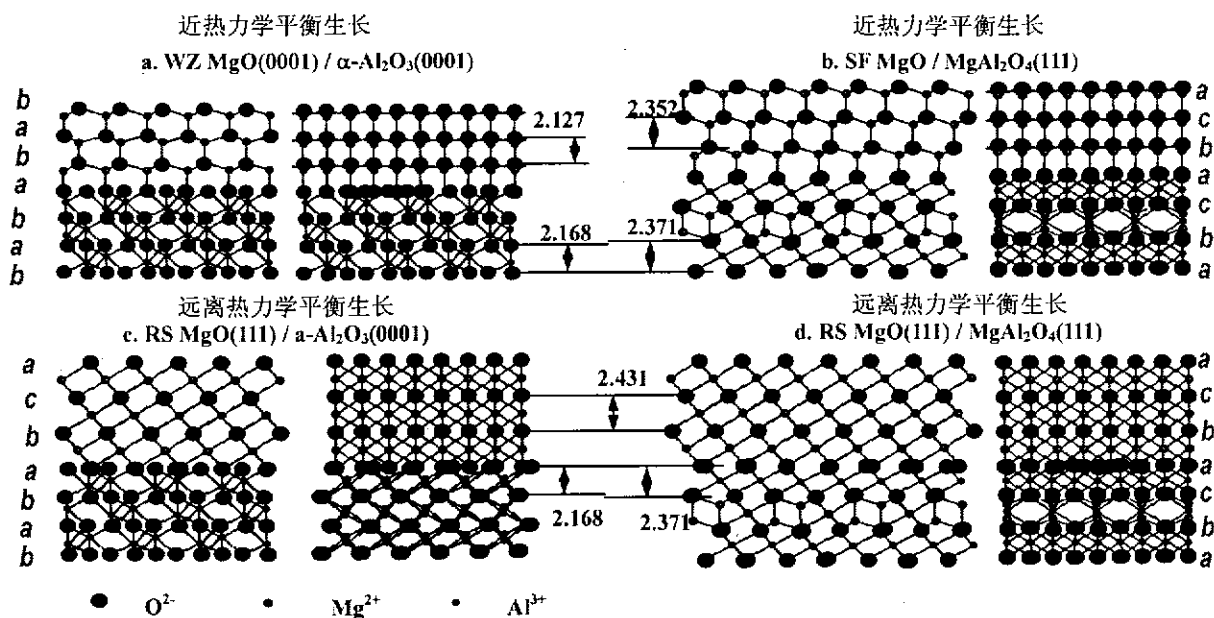


图 3-19 在近平衡生长和远离平衡生长条件下分别得到的亚稳相和稳相的 MgO 结构

我们利用 Materials Studio CASTEP 中的第一性原理全能计算, 利用密度泛函理论的梯度近似的方法, 对前文说述的一些 MgO 界面结构系统能量和相对稳定性进行了计算。计算采用超软赝势和有限基矢校正, 其中平面波基矢采用的截断能为 310eV。对于纤锌矿和 SF 结构的 MgO, 我们固定常数 c/a 比率和内建参数 u , 改变晶格常数, 然后让晶格弛豫, 对弛豫后的结构的系统全能进行计算。对于岩盐结构无需固定任何常数, 直接改变晶格常数即可进行计算, 因为对称性已经决定了它的结构。计算得到的各种氧化镁相的全能-单位体积曲线如图 3-20。系统能量最低的是在 Mg-O 单位体积为 $18.7 \text{ \AA}^3/\text{pair}$ 时的岩盐结构的氧化镁, 此时 SF 结构和纤锌矿结构 MgO 分别比它的系统能量高 0.85eV/pair 和 1.15eV/pair。当氧化镁的单位体积处于一个比较大的状态时, 比如 $24 \text{ \AA}^3/\text{pair}$ - $26 \text{ \AA}^3/\text{pair}$, SF 结构和纤锌矿结构 MgO 将会是稳定的结构。也就是说 SF 结构和纤锌矿结构的氧化镁趋向于较大的晶胞体积, 而岩盐结构则相反, 趋向于一个较小的晶胞体积。实验获得的纤锌矿氧化镁的晶胞体积只有 $18.2 \text{ \AA}^3/\text{pair}$, 甚至比稳定的岩盐结构 MgO 的体积 $18.7 \text{ \AA}^3/\text{pair}$ 还小, 这样它就处于一个非常高能量状态。相同体积之下, 岩盐结构的能量比它要低 1.42 eV/pair。因此, 界面处的纤锌矿氧化镁向岩盐结构的转变在热力学上是不可避免的, 纤锌矿是典型的亚稳结构。理论计算能够很好的解释实验结果。从图中我们可以看到两相曲线交汇在能量大约为

400meV/pair 的地方。从纤锌矿向岩盐结构转变的过程几乎不需要能量，而反向的过程是需要越过 400meV/pair 能量势垒的。

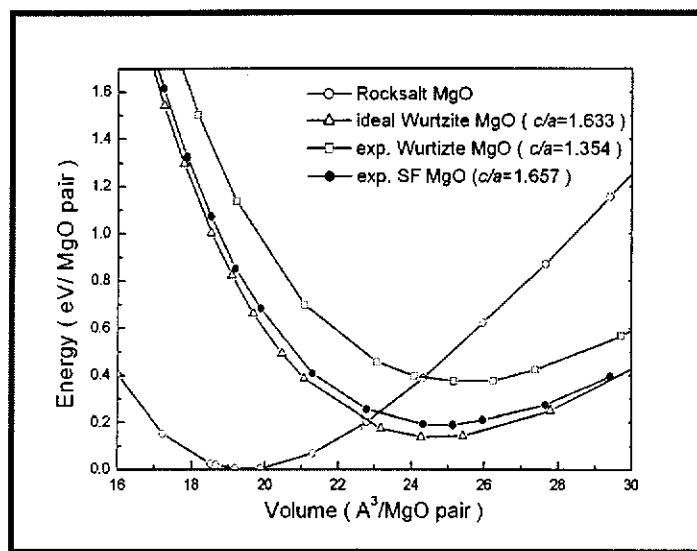


图 3-20 各种氧化镁结构的全能-单位体积曲线

3-4 ZnO 缓冲层结构相变

运用不同的氧化镁相结构来进行界面控制，可以实现单一极性氧化锌和提高外延薄膜质量的目的。然而氧化锌缓冲层的生长过程对于位错密度的减小，应力的释放和结晶质量的提高也有着十分重要的影响。在氧化锌生长或者后期退火的过程中，会出现界面结构的转变。目前这方面的研究还很少，对氧化锌相变过程的理解和认识，对于实现生长过程的精确控制，提高薄膜质量有着至关重要的作用。本小节研究了氧化锌缓冲层外延过程中岩盐相氧化锌向纤锌矿相转变和由于衬底 Al 的扩散并发生界面反应引起纤锌矿结构向尖晶石结构的转变，并对相变原因进行了探讨。

3-4-1 亚稳态岩盐相 ZnO 及其结构相变

在岩盐相缓冲层 MgO(111)面上进行低温(380°C)生长氧化锌时，首先会生成亚稳相的岩盐氧化锌，随着生长的继续，总会出现一个从氧化锌岩盐结构向纤锌矿结构转变的过程。生长速度越慢，衬底温度越低，这个过程越明显。我们利用原位 RHEED 对这个生长过程进行了观察，并用高分辨透射电镜对界面结构进行了分析。如图 3-21 所示分别为亚稳岩盐结构氧化锌和稳态纤锌矿结构氧化锌及其衍射斑点示意图。

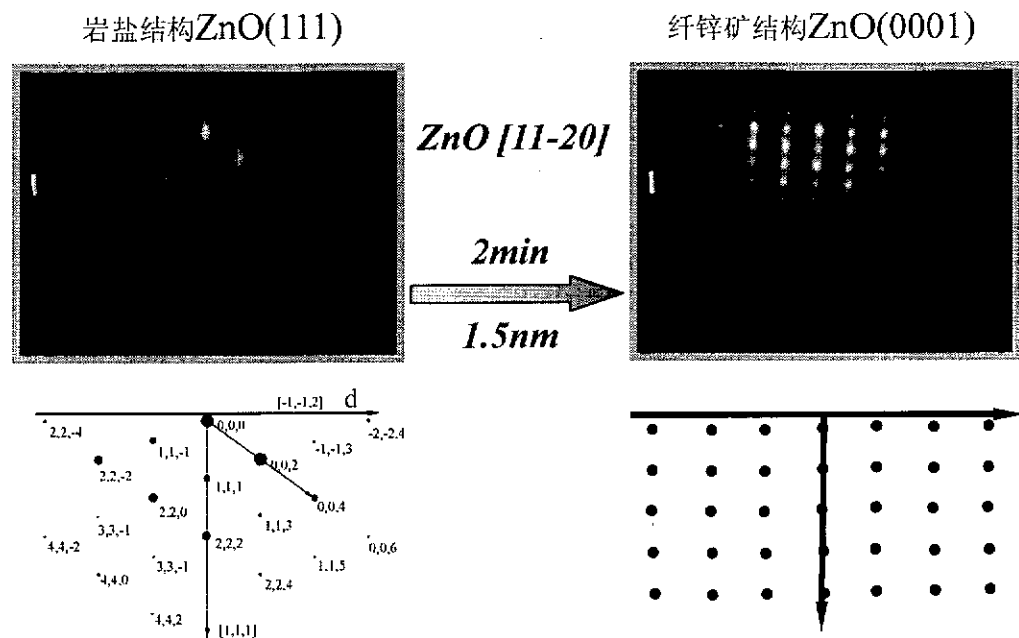


图 3-21 亚稳岩盐结构氧化锌和稳态纤锌矿结构氧化锌及其衍射图斑

图 3-22 为氧化锌缓冲层生长过程中 RHEED 图样的演化过程。为了能够清晰的观察氧化锌的相变过程,特意选择没有孪晶的单畴岩盐相氧化镁作为生长模板。电子束入射方向沿着 $\text{MgO} \langle 1\bar{1}0 \rangle$ 方向。图(a)所示为单畴岩盐相氧化镁衍射图斑。衍射点没有 m 对称性只有 2 重对称性。良好的结晶质量和没有孪晶畴使得这层氧化镁对于生长高质量的氧化锌薄膜来讲是一个很好的模板。当 ZnO 生长过程开始,马上图(a) 衍射图斑的相对强度发生了变化,一些点明显变亮,如图(b)所示。衍射点的相对位置和岩盐结构的相比并没有什么变化,说明这时的氧化锌结构仍为岩盐结构。点状衍射点说明氧化锌以三维岛状模式生长。在随后的几十秒内,衍射斑点保持着相同的强度,并没有太大变化,如图(c)所示。生长过程进行到五十秒左右的时候,如图(d)所示,衍射点开始变模糊并且有点拉长。八十秒时,如图(e)所示,出现另外一套模糊的衍射图样叠加在原来的图斑之上。新的图斑中(00)到(01)之间的间距比原来岩盐相氧化锌图斑小约 3.5%。从这套新图斑中,可以发现 m 对称性。随后的生长使得新的衍射图斑得到加强。在图(f)中,这套图斑足够清晰,并且可以被确定为纤锌矿结构的氧化锌。氧化锌从岩盐相向纤锌矿结构转变从 80 秒的时候开始,在随后的 20 秒内结束。相变结束后由于应力的存在,纤锌矿氧化锌的 RHEED 线状图斑比较宽,如图(g)所示。图(h)

所示为氧化锌生长 130 秒时的 RHEED 图斑。图(i)所示为氧化锌生长六分钟时的纤锌矿氧化锌典型的 RHEED 图斑。

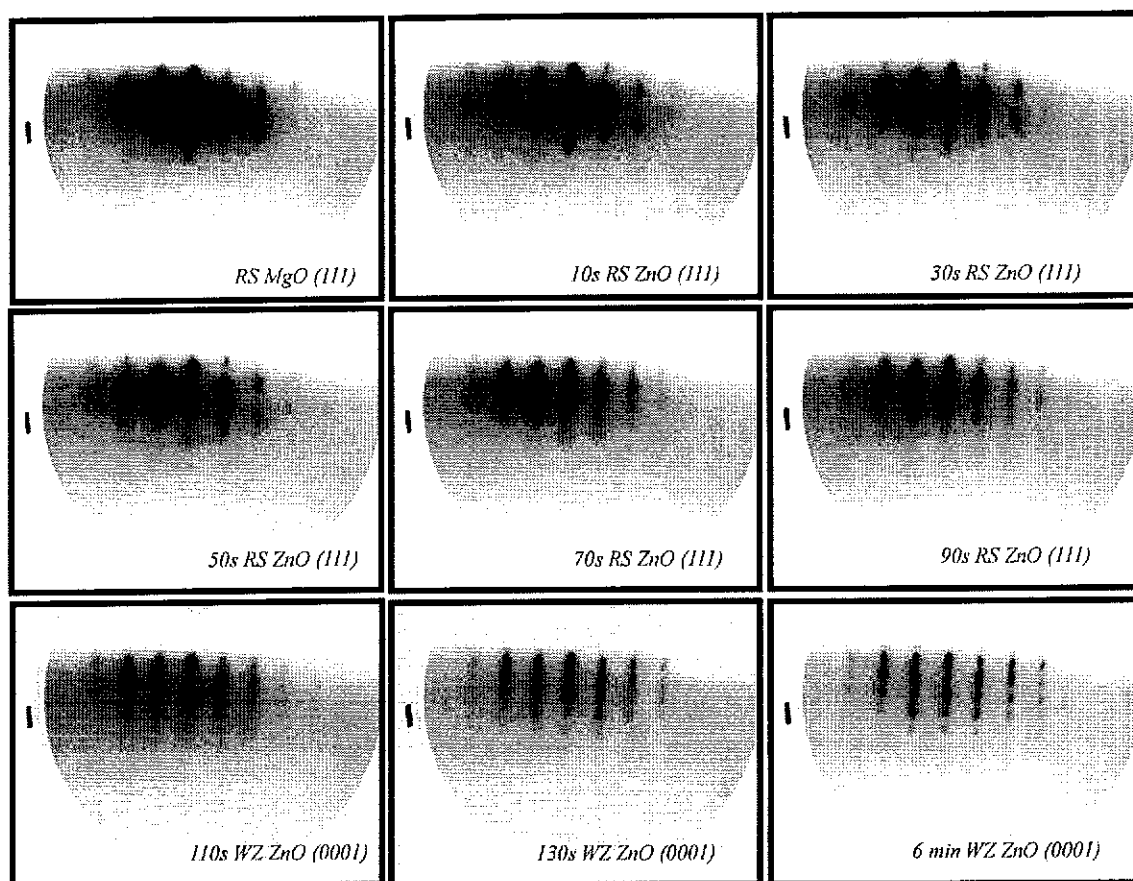


图 3-22 为氧化锌缓冲层生长过程中 RHEED 图样的演化过程

利用高分辨电子显微镜对于在单畴岩盐相 $\text{MgO}(111)/\text{MgAl}_2\text{O}_4(111)$ 体系上生长氧化锌的界面的微观结构进行了分析, 如图 3-23 所示。带轴方向为 $\text{MgAl}_2\text{O}_4[10\bar{1}]$ 。在这个界面处, 对尖晶石衬底和纤锌矿氧化锌之间的界面结构进行快速傅里叶变换, 得到的斑点在衍射几何上具有 2 重对称性, 并且倒易空间二维格子的原胞为平行四边形。这说明界面结构为岩盐相结构。然而在这层结构当中, 仍然可以发现有一个界面将这层结构分成了两个部分。再根据氧化镁和氧化锌的生长速度和生长时间, 我们可以推断出这层岩盐结构实际上包含岩盐相氧化锌和岩盐相氧化镁, 其中的界面即为两相之间的界面。岩盐相 MgO 厚度约为 2.4nm , 岩盐相 ZnO 厚度约为 1nm 。在岩盐结构氧化锌当中, 我们可以清楚的看到典型的立方相 abcabc 的堆垛形式。测量得到其周期为 $7.2\text{\AA}$, 并由此推算得到岩盐相 ZnO 的晶格常数 a 为 $4.16\text{\AA}$ 。正如前文所讨论的, 亚稳岩盐结构的 ZnO

的生成主要是由于受到下面岩盐 MgO 模板周期型势场的影响, 几乎完全继承了 MgO 的晶格常数。由于界面处纤锌矿 ZnO 和 MgO 晶格失配引起的应力, 使得这一层中有周期性缺陷的产生。而且应力几乎完全在岩盐氧化锌这一层释放, 因为在这层岩盐结构 ZnO 之上的纤锌矿结构氧化锌晶格常数几乎已经非常接近稳态纤锌矿 ZnO 结构。

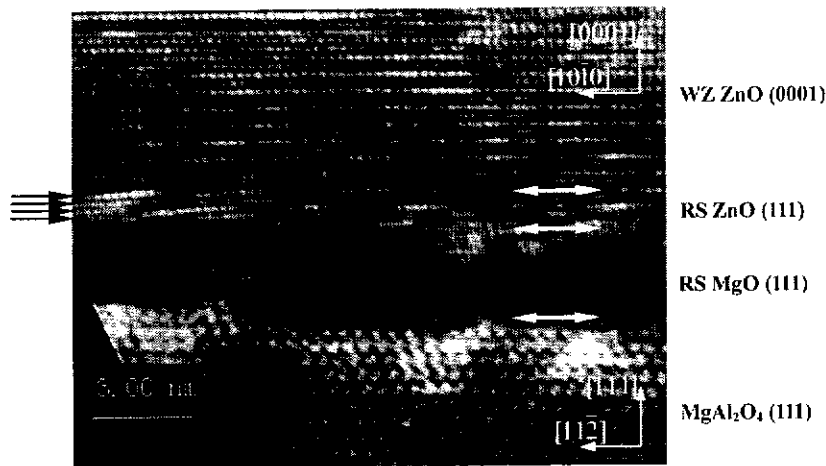


图 3-23 在单畴岩盐相 MgO(111)/MgAl₂O₄(111)体系上生长氧化锌的界面微观结构

利用 Materials Studio CASTEP 中的第一性原理全能计算, 利用密度泛函理论的梯度近似的方法, 对亚稳岩盐和纤锌矿 ZnO 界面结构的系统能量和相对稳定性进行了计算。计算采用超软赝势和有限基矢校正, 其中平面波基矢采用的截断能为 310eV。对于纤锌矿 ZnO, 固定常数 c/a 比率和内建参数 u , 改变晶格常数, 然后让晶格弛豫, 对弛豫后的结构的系统全能进行计算。对于岩盐结构, 直接改变晶格常数进行计算。计算得到的各种 ZnO 相的全能-单位体积曲线如图 3-24。系统能量最低的是在 Zn-O 单位体积为 $23 \text{ \AA}^3/\text{pair}$ - $25 \text{ \AA}^3/\text{pair}$ 时的纤锌矿结构氧化锌, 此时岩盐结构 ZnO 比它的系统能量高 0.90eV/pair。当氧化镁的单位体积处于一个比较小的状态时, 比如 $20 \text{ \AA}^3/\text{pair}$, 岩盐结构 ZnO 将会是稳定的结构。也就是说岩盐结构的氧化锌趋向于较小的晶胞体积, 而纤锌矿结构则相反, 趋向于一个较大的晶胞体积。实验中获得岩盐 ZnO 由于处在一个压应力状态下, 单位体积较小, 处于亚稳状态。随着厚度的增加, 应力逐渐释放, 界面处的岩盐 ZnO 向纤锌矿结构的转变在热力学上是不可避免的, 是自发的过程。从图中我们可以看到两相曲线交汇点比稳态结构最低能量高大约 300meV/pair 的地方。从岩

盐向纤锌矿结构转变的过程几乎不需要能量，而反向的过程是需要越过 300meV/pair 的能量势垒，热力学上比较难发生。

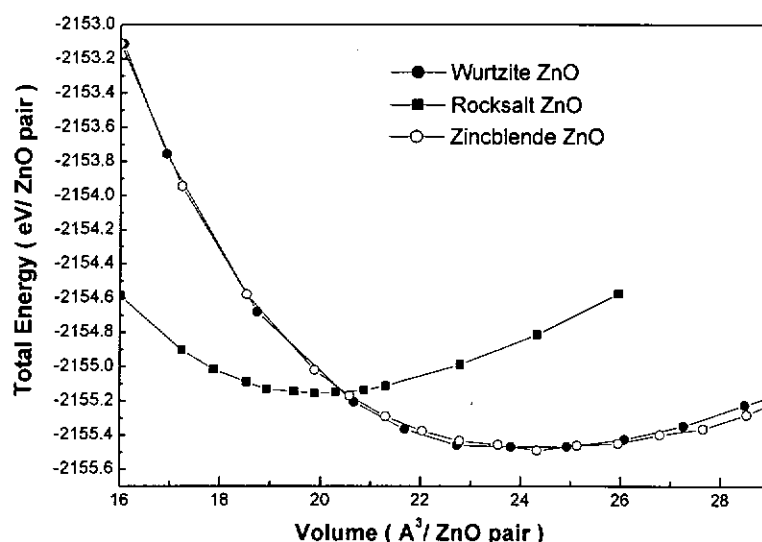


图 3-24 ZnO 结构的的全能一单位体积曲线

3-4-2 界面互扩散引起的 ZnAl_2O_4 界面反应层

我们已经分析了在氧化镁模板上生长氧化锌缓冲层的一些界面现象：比如在岩盐结构 MgO 上可以看到岩盐相 ZnO 的生成以及向纤锌矿结构的转变；在纤锌矿结构和 SF 结构的 MgO 上生长可以得到相同结构的 ZnO。那么在蓝宝石表面沉积 Mg 再蒸发氧化生成的 MgO 浸润层上生长氧化锌，将获得什么样的界面结构呢？本小节将对这一问题做重点的分析和讨论。

氧化锌生长初期的形核对于薄膜失配应变的释放以及薄膜质量的提高具有决定性的影响。由于氧化锌跟 Mg 修饰的蓝宝石表面的晶格失配较大，将会存在大量的断键和各种缺陷，生长初期的氧化锌将出现一层很薄的无定形层。生长刚开始，蓝宝石的 RHEED 图案立即消失，取而代之的是由高能电子非弹性散射造成的模糊背景，这种情况会持续几十秒钟左右(时间随束流大小的不同而稍有不同)，ZnO 的 RHEED 图案才出现，如图 3-25。这说明大失配造成界面能的增加，二者之间的结合较差、很难以 S-K 模式生长，因此开始时形成的是非晶层，模糊的 RHEED 图案就是其具体表现。非晶层的存在导致接下来的外延比较困难。当它积累到一定厚度之后，会由于内聚能而选择互相结合、自身形核，然后呈三维岛状生长。很快就有纤锌矿结构的氧化锌出现。生长过程中所得 ZnO 外延膜

表面具有清晰明锐的衍射斑点, 说明高温外延层为典型的三维岛状生长模式。

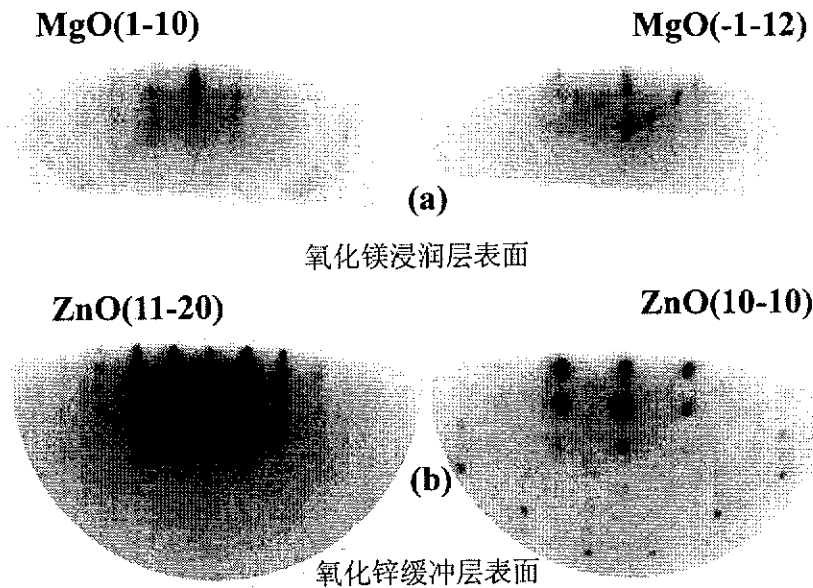
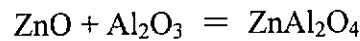
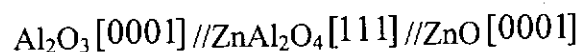
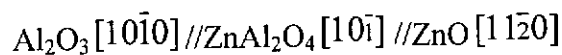


图 3-25 ZnO 缓冲层在 Mg 浸润蓝宝石表面的生长过程

由于 MgO 浸润层非常薄, 无法消除晶格失配, 则几乎所有的应力全部集中在 ZnO 缓冲层当中, 从而导致其中缺陷的增加。通常情况下, 会采用适当增加氧化锌厚度并结合高温退火的方法来减少缺陷, 提高薄膜质量, 为后面的外延过程做准备。高温退火过程会使 ZnO 和蓝宝石之间发生界面反应, 改变了原先的界面结构和应力状态。在较高温度的作用下, 在蓝宝石和 ZnO 界面处发生互扩散, 发生如下扩散控制的界面反应:



如图 3-26 所示为金属镁浸润后的蓝宝石表面上生长氧化锌缓冲层并在 750°C 进行高温退火 20 分钟后的界面微结构。左图为高分辨图像, 右图为该图像的傅里叶变换。界面处出现的典型 ZnAl_2O_4 结构, 厚度可达数纳米。退火温度越高, 时间越长, 扩散反应层越厚。而且随着外延生长的进行以及外延层的退火过程, 这层后会不断的扩展。根据衍射点的相对位置, 可以推断出这个界面体系的外延关系为: $\text{Al}_2\text{O}_3[1\bar{1}20]//\text{ZnAl}_2\text{O}_4[1\bar{1}\bar{2}]//\text{ZnO}[10\bar{1}0]$



经过后期退火生成缓冲层,而不是原位生长来获得过渡结构作为一种新的外延方法,可以推广到其他大失配氧化物外延体系当中。

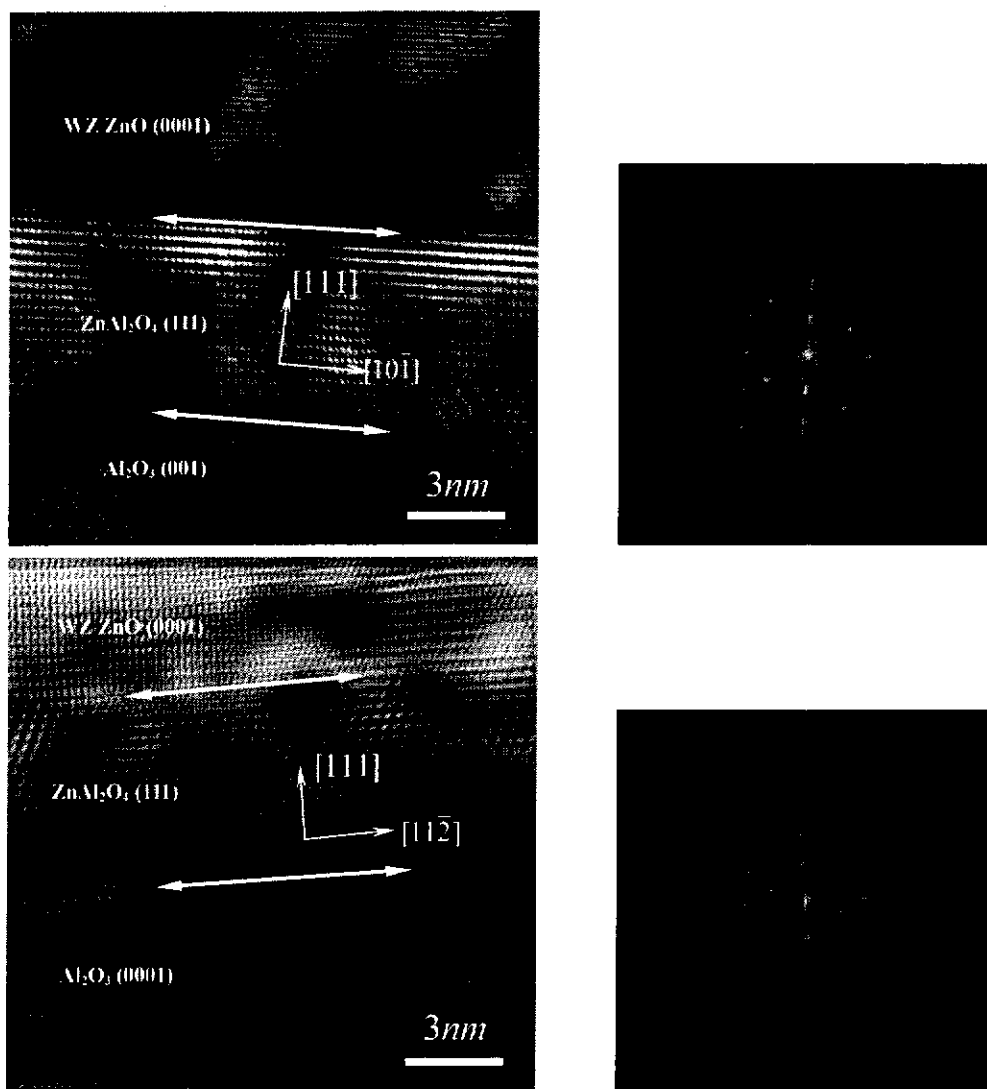


图 3-26 蓝宝石和氧化锌界面发生界面反应生成 ZnAl_2O_4 结构

3-5 MgO 缓冲层相结构与 ZnO 极性和应力释放的关系

MgO 作为异质外延过程中的 ZnO 薄膜的生长模板,不仅极大地降低了衬底与 ZnO 薄膜之间的晶格失配,消除了旋转畴和倒反畴,提高薄膜质量,而且通过形成不同的 MgO 相结构,改变了界面处原子的结合形式,实现了对极性氧化锌薄膜的控制生长。在对界面层处 MgO 相结构有了系统认识的基础上,本小节利用高分辨透射电镜极性测量技术,详细的分析了界面多种氧化镁的微观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。

3-5-1 MgO 缓冲层相结构与 ZnO 薄膜极性的关系

利用氧化镁缓冲层来控制氧化锌薄膜的极性已经吸引了人们的广泛关注。最近日本的 T.Yao 小组在 $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 体系上通过控制氧化镁层的厚度来实现单一极性氧化锌的生长[26]。他们实现 ZnO 极性控制生长的判据是氧化镁的厚度。然而，在 MgO 生长过程中，由于金属镁源容易跟氧等离子体源发生反应而造成束流的可控性以及可重复性很差，从而导致氧化镁的生长速度不固定，以氧化镁缓冲层的厚度来作为判据不容易精确掌握和控制。基于对氧化镁界面结构的研究，我们以界面处氧化镁的相结构作为判据来进行氧化锌薄膜的极性控制生长具有更高的实际应用价值。利用透射电子显微镜(TEM)的会聚束电子衍射(Convergent beam electron diffraction, CBED)技术对氧化锌薄膜进行了极性测试。本节将探讨 MgO 相结构和 ZnO 极性之间的关系。

首先选用典型的纤锌矿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 3-27 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纤锌矿结构氧化镁。并进行适当的退火，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；
- 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，降低位错密度；

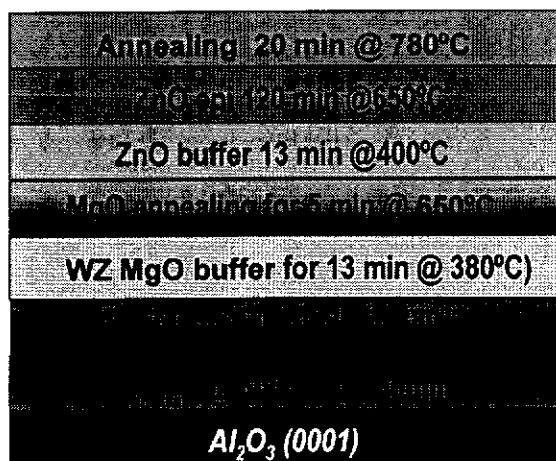


图 3-27 岩盐结构氧化镁生长 ZnO 薄膜的生长过程

- 4) 外延层的生长 通过控制适当的锌/氧束流比来实现外延过程的二维生长。高温退火对于结晶质量的提高有很重要的作用。

蓝宝石衬底经过高温去气和氧等离子体处理后处理后,衍射条纹变得更加锐利。MgO 缓冲层的衍射花样在较长的生长过程内缓慢的变化。从 RHEED 上来讲,纤锌矿结构的判据为氧化镁刚好把所有的蓝宝石主要的一阶衍射图斑完全盖上,而高阶衍射仍然存在的时候,即为刚好生成厚度合适的纤锌矿结构氧化镁。利用纤锌矿结构氧化镁作为缓冲层来生长氧化锌薄膜的 RHEED 花样的演化如图 3-28 所示。ZnO 在 MgO 缓冲层上的生长情况与 MgO 在蓝宝石衬底上的很相似。生长刚开始, ZnO 的 RHEED 图案就出现了,叠加在 MgO 的衍射斑点之上。随着生长的继续, MgO 的图案逐渐变弱直至消失,而 ZnO 的 RHEED 图案则越来越清楚,与背景的对比度也在逐渐变强。。从图中我们可以看出, ZnO 与 MgO、 Al_2O_3 的外延关系为 $\text{ZnO} [11\bar{2}0] // \text{MgO} [11\bar{2}0] // \text{Al}_2\text{O}_3 [10\bar{1}0]$ 、 $\text{ZnO} [10\bar{1}0] //$

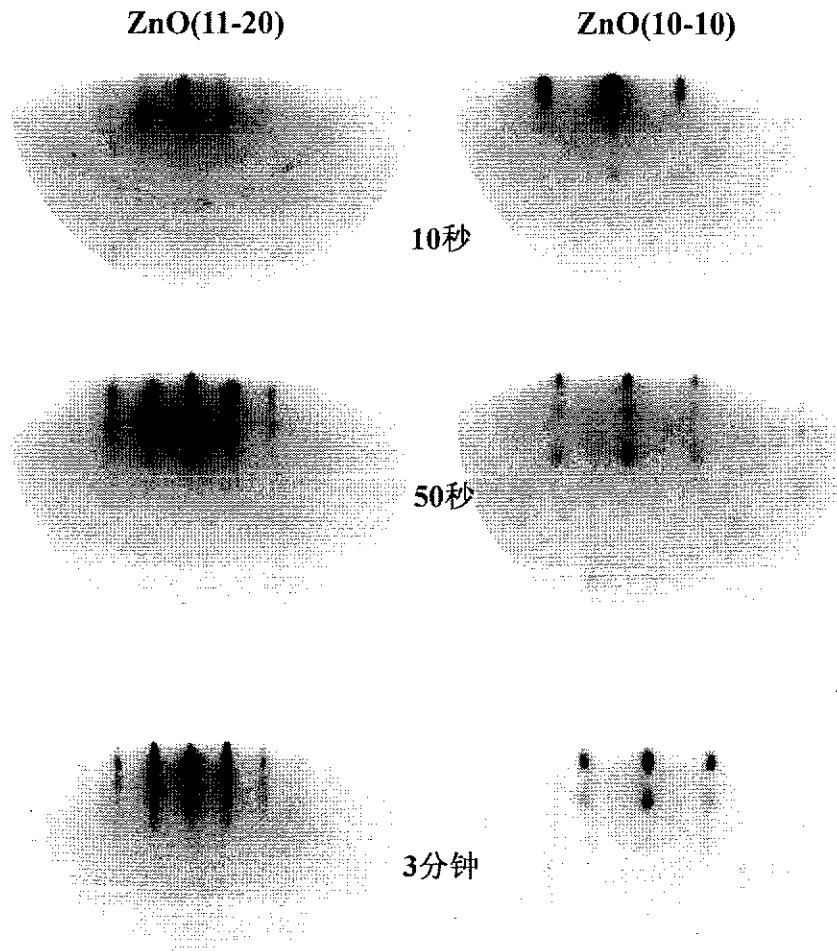


图 3-28 纤锌矿结构氧化镁缓冲层生长 ZnO 薄膜的 RHEED 图斑的演化

MgO[10 $\bar{1}0$]/Al₂O₃[11 $\bar{2}0$]。ZnO 的生长经历由开始的二维成核转变为三维成岛这一过程，是典型的 SK 生长模式，即先形成浸润的形核层，然后由于应力的作用又呈现三维生长。接下去的 ZnO 生长呈现出岛与岛之间互相接合的趋势，主要表现为 RHEED 斑点的拉长、有形成条纹的倾向。高温退火可加剧这一过程。开始外延层生长后，ZnO 的 RHEED 图案逐渐形成了锐利的条纹，并且根据束流的控制情况有时会出现 3×3 再构。与 GaN 材料相似，由于纤锌矿 ZnO 沿 c 轴生长具有极性，而极性表面会呈现不同的原子结构，形成不同的再构表面，因此它可以作为极性判定的检验标准之一。有些小组曾报道过 ZnO(000 $\bar{1}$) 的 3×3 再构 [54-56]，我们初步认为得到的氧化锌薄膜为氧极性。

首先需要验证的是 30° 旋转畴的消除情况。对 ZnO 非对称特性的 (10 $\bar{1}2$) 面进行了 X-射线衍射 ϕ -扫描测试。在 360° 范围内只观测到了 ZnO(10 $\bar{1}2$) 面的六个衍射峰，如图 3-29。由此可以判定：纤锌矿 MgO 缓冲层的过渡，有效地抑制了 ZnO 在蓝宝石衬底上直接生长时经常出现的 30° 旋转畴。

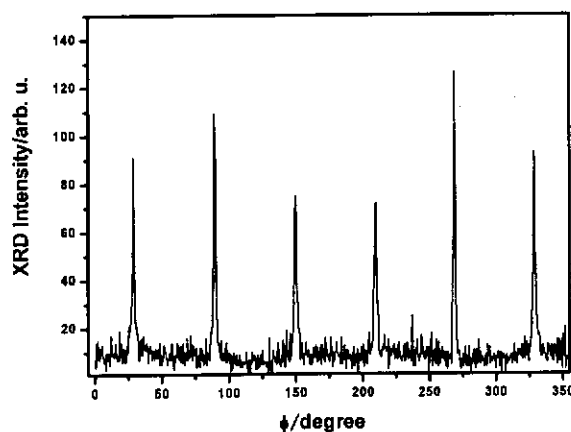


图 3-29 O 极性 ZnO 单晶薄膜的 XRD ϕ -扫描图

为了验证纤锌矿结构氧化镁缓冲层得到的 ZnO 薄膜极性，进行了会聚束电子衍射(CBED)实验。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 3-30(a)和(b)。经过对比，发现这两幅图片中薄膜的衬度完全吻合，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[33-35], 这证明了薄膜的单一极性生长。然后选定了一块没有位错的区域, 用 CBED 技术来测定其极性。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。如图 3-30(c)所示, $(000\bar{2})$ O 面的衍射圆盘中心是暗条纹, 结合不同厚度下模拟得到的结果, 确定了该样品为 O 极性。

纤锌矿结构 MgO 超薄缓冲层, 由于其本身就具有极性, 将它放在一个非极性的表面上作为外延模板, 得到的薄膜将继承它的极性。氧化锌进行极性选择生长之前的一个结构, 也就是对极性选择产生最终影响的结构就是纤锌矿 MgO。以上结果表明: 这层 MgO 缓冲层不仅可以降低蓝宝石衬底与 ZnO 外延薄膜之间的晶格失配(由 18.3%降低到 8.9%), 更为重要的是能够很好地浸润蓝宝石氧终止面、实现单一 O 极性 ZnO 单晶薄膜的极性控制生长。

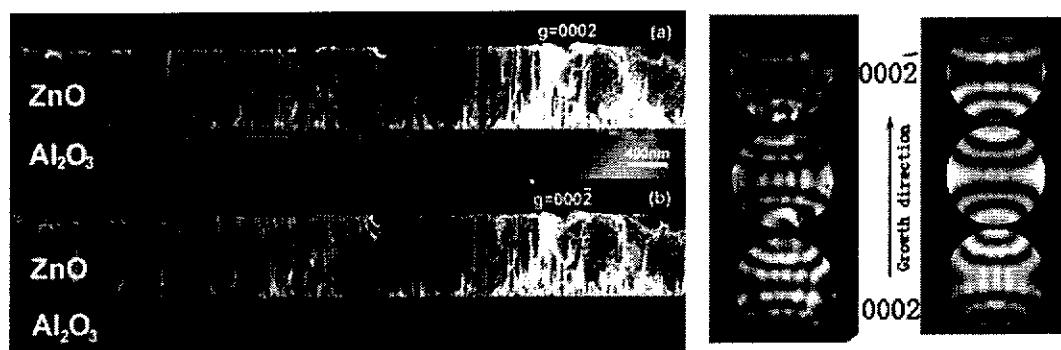


图 3-30 沿带轴(a) $g=0002$ 和(b) $g=000\bar{2}$ 拍得的暗场象, 以及(c)CBED 图

选用典型的岩盐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 3-31 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, 同上文;
- 2) 氧化镁缓冲层的生长 用较大的束流和较高的生长温度来获得岩盐相结构的氧化镁。进行高温退火, 来提高岩盐结构的结晶程度, 将生长过程中有可能产生的各种亚稳结构在高温作用下全部转化为岩盐结构, 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 典型的三维岛状生长, 想通过控制锌/氧束流比来实现外延过程的二维生长需要非常苛刻的条件。高温退火对于结晶质量的提高有很重要的作用。

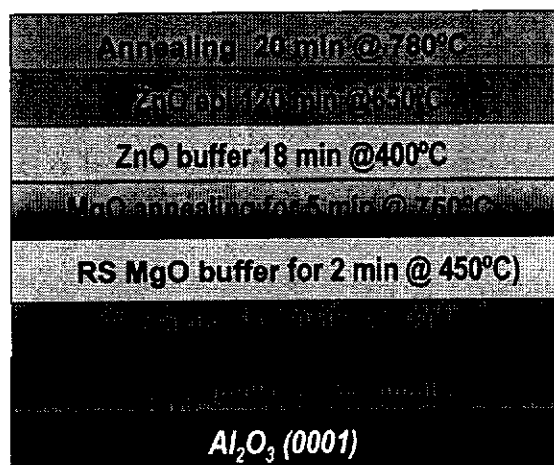


图 3-31 岩盐结构氧化镁生长 ZnO 薄膜的生长过程

利用岩盐结构氧化镁作为缓冲层来生长氧化锌薄膜的 RHEED 图斑的演化如图 3-32 所示。蓝宝石衬底经过高温去气和氧等离子体处理后处理后, 衍射条纹变得更加锐利。生长氧化镁缓冲层时, 由于束流较大, 几秒钟内即出现有孪晶相的 MgO 衍射花样, 如图(a)。MgO(111)面上较强的极性再加上晶格失配产生的应力, 使得生长过程为典型的三维岛状生长。从 RHEED 上来讲, 氧化镁的衍射花样均为粗大模糊的点状图样。ZnO 在 MgO 缓冲层上的生长正如前文所述, 首先生成岩盐矿结构 ZnO, 然后将会出现一个典型的岩盐向纤锌矿结构转变的一个相变过程。在最初的 100 秒以内氧化锌基本是以岩盐结构出现, 随后的 30 秒两相共存, 再然后就是纤锌矿结构 ZnO, 如图(b)。随着生长的继续, ZnO 的 RHEED 图案则越来越清楚, 与背景的对比度也在逐渐变强, 如图(c)。从图中我们可以看出, ZnO 与 MgO、Al₂O₃ 的外延关系为 ZnO[11 $\bar{2}$ 0]//MgO[10 $\bar{1}$]//Al₂O₃[10 $\bar{1}$ 0]、ZnO[10 $\bar{1}$ 0]//MgO[11 $\bar{2}$]//Al₂O₃[11 $\bar{2}$ 0]。ZnO 的生长是典型的三维生长模式。利用 Zn/O 束流比来调节实现二维生长的条件非常苛刻。一旦形成二维平整表面, 常常会出现 4×4 重构。与 GaN 材料相比照, 我们初步认为得到的氧化锌薄膜为锌极性。

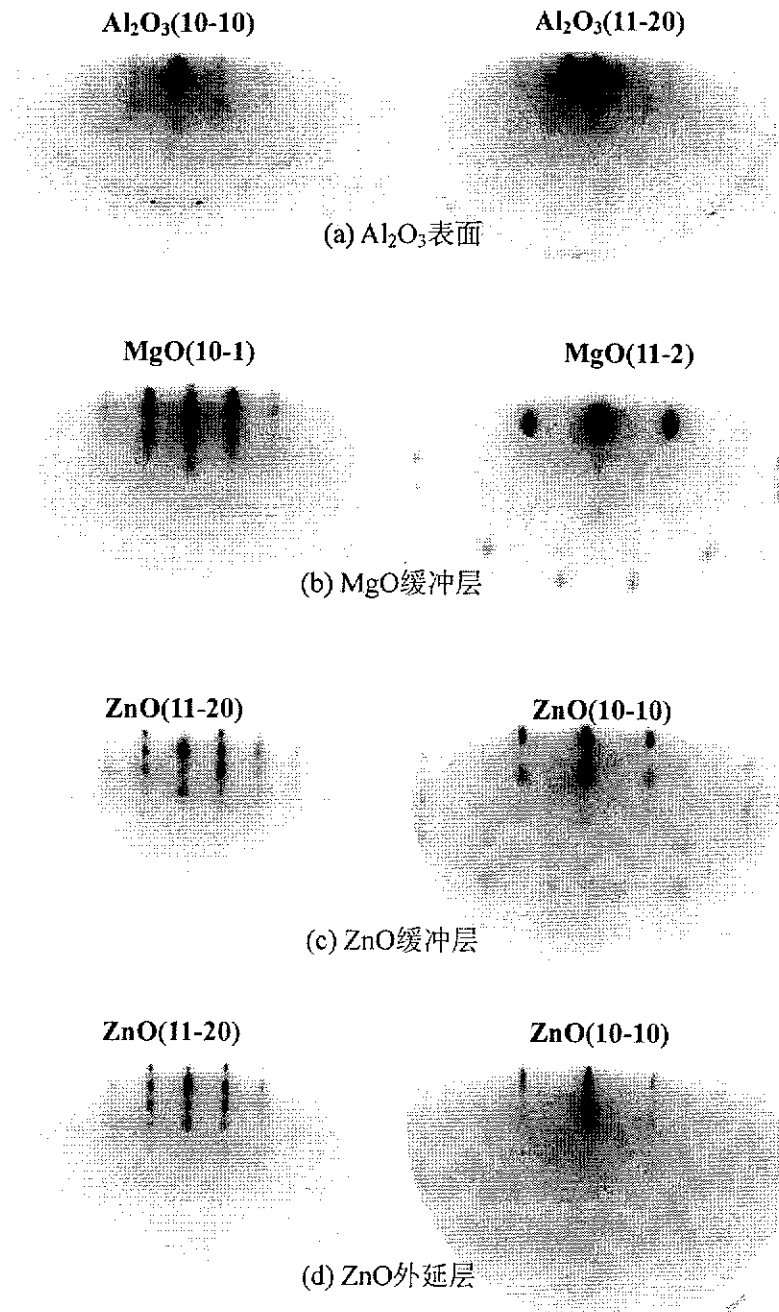
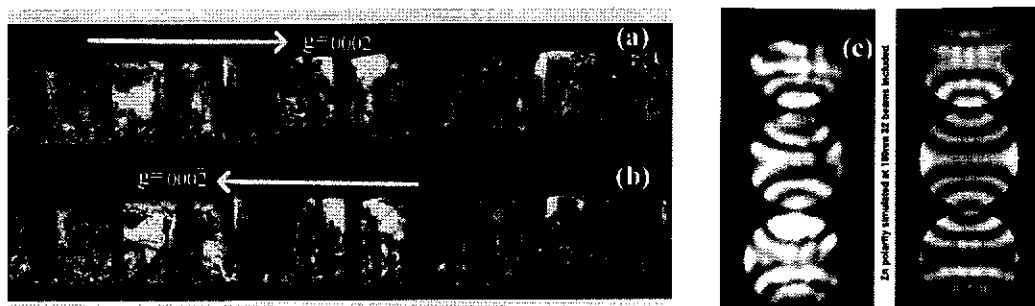


图 3-32 岩盐结构氧化镁作为缓冲层生长氧化锌薄膜的 RHEED 演化

为了验证岩盐氧化镁缓冲层得到的 ZnO 薄膜的极性,进行了会聚束电子衍射(CBED)实验。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 3-33(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,证明了薄膜的单一极性生长。CBED 测试时电子束沿 $[10\bar{1}0]$ 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 3-33(c)所示,确定了该样品为 Zn 极性。


 图 3-33 沿带轴(a) $g=0002$ 和(b) $g=000\bar{2}$ 拍得的暗场象, 以及(c) CBED 图

为了进一步验证岩盐氧化镁缓冲层得到的 ZnO 薄膜极性, 利用电子全息技术进行了薄膜的极性测试。薄膜的极性不同会产生不同的极化电荷, 导致薄膜表面产生不同的束缚电荷, 进而影响到真空中电势的分布。而电子全息能够精确地探测到薄膜和真空中电势的分布(即相位的变化), 从而确定薄膜的极性。图 3-34 为电子全息法测定极性的实验结果。图(a)为低倍的高分辨象, 主要说明样品无非晶影响, 图(b)为薄膜的全息图, 图(c)为全息图重构后的相位图, 图(d)为从相位图

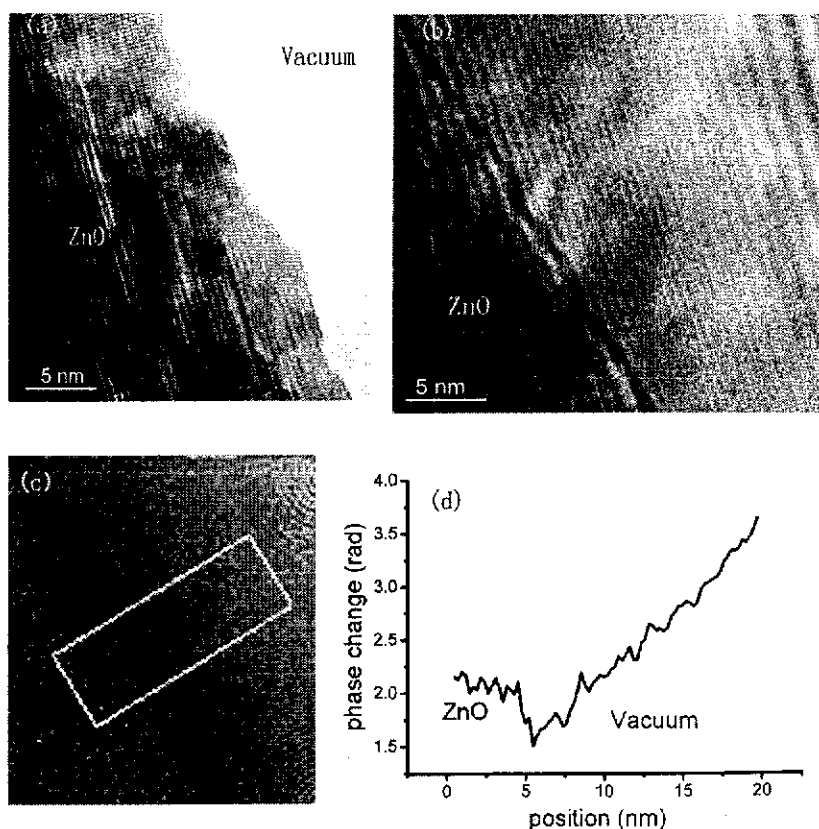


图 3-34 电子全息法测定岩盐 MgO 得到的 ZnO 薄膜的极性