

体在内的固体材料表面结构的分析仪器。它通过检测待测样品表面和一个微型力敏感元件之间的极微弱的原子间相互作用力来研究物质的表面结构及性质。将一

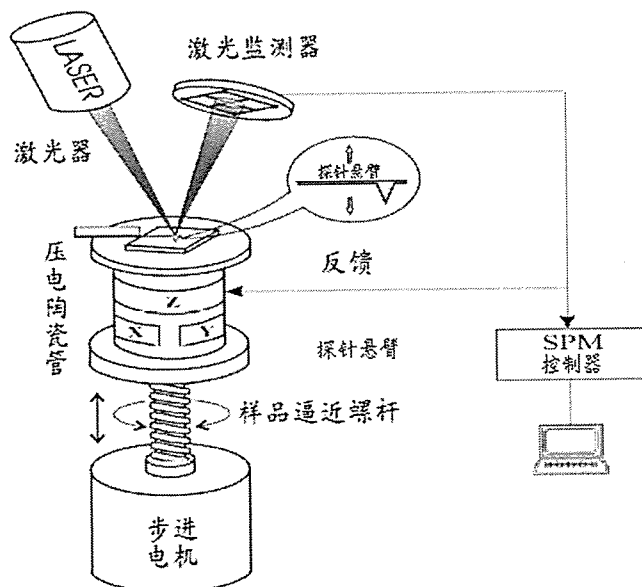


图 2.16 原子力显微镜结构示意图

对微弱力极端敏感的微悬臂一端固定，另一端的微小针尖接近样品，这时它将与其相互作用，作用力将使得微悬臂发生形变或运动状态发生变化。扫描样品时，利用传感器检测这些变化，就可获得作用力分布信息，从而以纳米级分辨率获得表面结构信息。它主要由带针尖的微悬臂、微悬臂运动检测装置、监控其运动的反馈回路、使样品进行扫描的压电陶瓷扫描器件、计算机控制的图像采集、显示及处理系统组成。微悬臂运动可用如隧道电流检测等电学方法或光束偏转法、干涉法等光学方法检测，当针尖与样品充分接近相互之间存在短程相互斥力时，检测该斥力可获得表面原子级分辨图像，一般情况下分辨率也在纳米级水平。

图 2.16 给出了原子力显微镜结构的示意图。其核心主要分为三个部分：力检测系统，位置检测系统，反馈系统。在原子力显微镜系统中，所要检测的力是原子与原子之间的范德华力，所以使用微小悬臂（cantilever）来检测原子之间力的变化量。当针尖与样品之间有了交互作用之后，会使得悬臂摆动，所以当激光照射在悬臂的末端时，其反射光的位置也会因为悬臂摆动而有所改变，这就造成偏移量的产生。在整个系统中是依靠激光光斑位置检测器将偏移量记录下并转换成电的信号，以供 SPM 控制器作信号处理。信号经由激光检测器取入之后，在反馈系统中会将此信号当作反馈信号，作为内部的调整信号，并驱使通常由压电

陶瓷管制作的扫描器做适当的移动，以保持样品与针尖保持合适的作用力。

AFM 可以提供真正的三维表面图，并且对样品无特殊要求，可测量固体表面、吸附体系等，不需要对样品的任何特殊处理，如镀铜或碳，这种处理对样品会造成不可逆转的伤害。另外，原子力显微镜不需要运行在高真空条件下，在常压下甚至在液体环境下都可以良好工作。

2.4.2 扫描电子显微技术

扫描电子显微术（Scanning Electron Microscopy, SEM）是 1965 年发明的一种利用电子束扫描样品表面从而获得样品信息的技术。它能产生样品表面的高分辨率图像，且图像呈三维，扫描电子显微镜能被用来鉴定样品的表面结构。

SEM 的工作原理是用一束极细的电子束扫描样品，在样品表面激发出次级电子，次级电子的多少与电子束入射角有关，也就是说与样品的表面结构有关，次级电子由探测体收集，并在那里被闪烁器转变为光信号，再经光电倍增管和放大器转变为电信号来控制荧光屏上电子束的强度，显示出与电子束同步的扫描图像。图像为立体形象，反映了标本的表面结构。

扫描电子显微镜由三大部分组成：真空系统，电子束系统和成像系统。图 2.17 为扫描电子显微镜的结构示意图。真空系统主要包括真空泵和真空柱两部分。真空柱是一个密封的柱形容器。真空泵用来在真空柱内产生真空。成像系统和电子束系统均内置在真空柱中。真空柱底端用于放置样品。之所以要用真空，

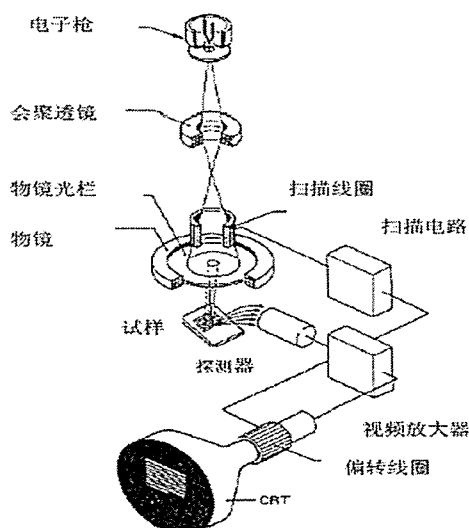


图 2.17 扫描电子显微镜结构示意图

主要因为电子束系统中的灯丝在普通大气中会迅速氧化而失效,所以除了在使用 SEM 时需要用真空以外,平时还需要以纯氮气或惰性气体充满整个真空柱。电子束系统由电子枪和电磁透镜两部分组成,主要用于产生一束能量分布极窄的、电子能量确定的电子束用以扫描成像。我们所用的设备的电子枪是利用场致发射效应产生电子,称为场致发射电子枪。这种电子枪不需要电磁透镜系统。热发射电子需要电磁透镜来成束,所以在用热发射电子枪的 SEM 上,电磁透镜必不可少。通常会装配汇聚透镜和物镜。汇聚透镜用来汇聚电子束,装配在真空柱中,位于电子枪之下。通常不止一个,并有一组汇聚光圈与之相配。但汇聚透镜仅仅用于汇聚电子束,与成像聚焦无关。物镜为真空柱中最下方的一个电磁透镜,它负责将电子束的焦点汇聚到样品表面。电子经过一系列电磁透镜成束后,打到样品上与样品相互作用,会产生次级电子、背散射电子、俄歇电子以及 X 射线等一系列信号。所以需要不同的探测器譬如次级电子探测器、X 射线能谱分析仪等来区分这些信号以获得所需要的信息。

2.4.3 I-V 特性

电流随电压的变化曲线称为电流电压 (I-V) 特性。通常是通过给器件施加随时间变化的电压信号并探测所对应的电流信号来实现的。I-V 特性的测试简单,但是是研究半导体尤其是 pn 结、Schottky 结等很有用的研究手段。借助 I-V 曲线能够判断金属与半导体的接触性质、Schottky 势垒高度等;通过对 pn 结 I-V 特性的测量与分析,能够得到器件的整流比、理想因子、串联电阻、开启电压、反向饱和电流、击穿电压等信息。另外,使用电流电压测试设备,还能够辅助测试 Hall 效应、光响应、电致发光等多种电学性质的测量。

图 2.18 为我组自行搭建的电流-电压 (I-V) 测试系统,并可用 CCD 高倍率放大观测测试样品的细节。系统由一个光学平台、旋转样品台、两个三维平移台、杆架、CCD 系统、Keithley 2400、钨探针、屏蔽导线以及 PC 电脑组成。软件系统使用 Labview 程序控制,能够实现提供电压测试电流和提供电流测试电压两种模式的自动测试。Keithley 2400 作为电压源的最大输出电压为 210V,精度为 $5\mu\text{V}$;作为电流源的最大输出电流为 1.05A,精度为 50pA;作为电压表的最大测试电压为 210V,精度为 $1\mu\text{V}$;作为电流表的最大测试电流为 1.05A,精度为 10pA。

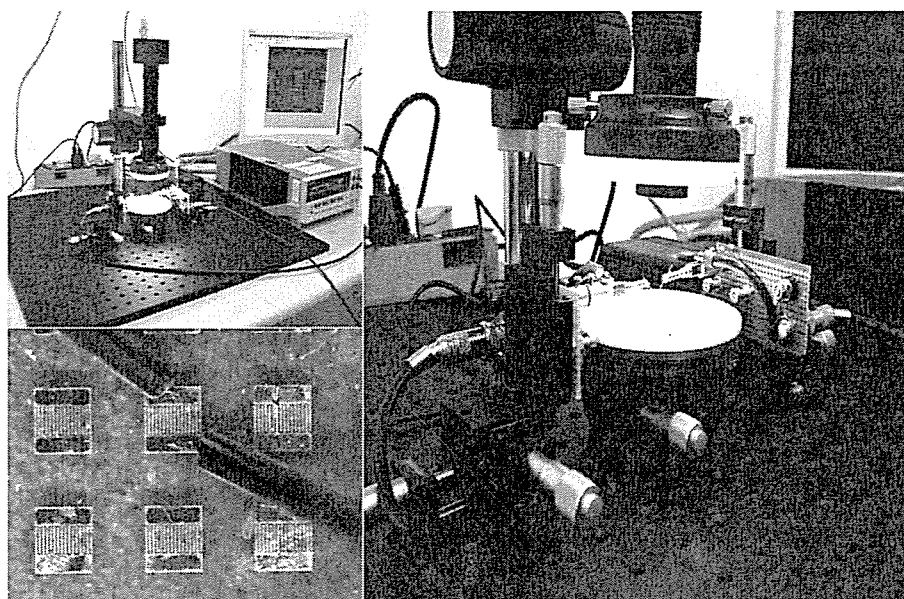


图 2.18 自行搭建的电流-电压 (I-V) 测试系统

2.4.4 光响应谱

为了对基于所生长的 ZnO、不同 Mg 组分 MgZnO 薄膜的紫外探测器的探测波段和能力进行测试, 需要使用光响应谱。其测试过程和原理如下: 对置于暗室中并处于工作状态下的探测器进行变波长的光照扫描, 通过计算机软件记录每一波长下所对应的电流值, 做出电流-入射波长曲线即光响应谱。探测器可以通过探测电流信号来探测有无光照, 在暗室中工作状态下给出暗电流或背底电流, 在器件不响应波段的光照下, 电流大小与无光照时的暗电流近似相等, 而在器件响应波段光照下, 电流会因光电转换效应而显著增大, 从而形成光响应谱。光响应谱能够直接反映出器件的光响应波段, 通过对光电流、入射光强以及受光面积等参数的数值计算, 可得出光响应度。

光响应谱测试设备除了要有普通的 I-V 系统, 为器件提供电源并检测电流, 还要有能提供变波长、等光强的光源及相关光路系统。我们所使用的测试设备为 Keithley 2400 和 Nicolet Evolution 300 紫外可见分光光度计。Keithley 2400 前面已有介绍, 图 2.19 为 Nicolet Evolution 300 紫外可见分光光度计内部结构图。其波长的扫描范围为 190~1100nm, 带宽 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 4.0nm 可变, 最佳分辨率为 0.1nm, 扫描速度为 1~3800nm/min, 波长准确度 $\pm 0.3\text{nm}$ 。

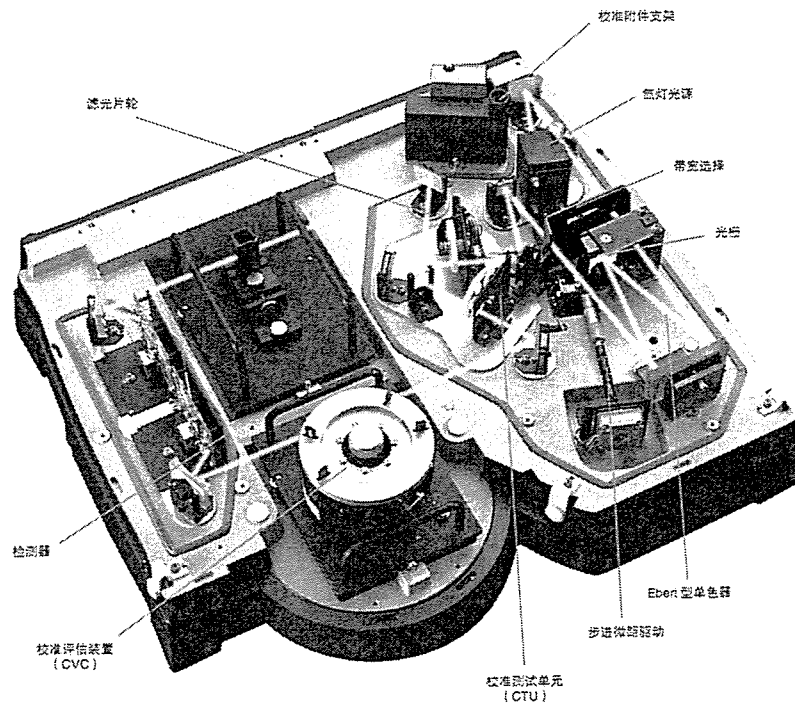


图 2.19 Nicolet Evolution 300 紫外可见分光光度计内部结构图

2.4.5 其他表征技术

(1) 反射式高能电子衍射 (Reflection high-energy electron diffraction, RHEED): 对整个生长过程进行实时监测, 记录表面形貌和晶体结构的实时演变 (德国 Staib RH20/RH30);

(2) X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD): 表征薄膜的晶体结构、结晶性能与外延取向 (英国 Bede D1);

(3) 透射电子显微术 (Transmission electron microscopy, TEM): 利用电子显微像与电子衍射花样来研究分析晶体结构、缺陷等微观情况;

(4) 光致发光谱 (Photoluminescence spectroscopy, PL): 研究薄膜的发光机制, 表征薄膜的结晶性能 (He-Cd 激光器, 325nm 输出, 至样品上的激发功率约为 1mW);

(5) 台阶仪: 测量薄膜的厚度与粗糙度。(DI, Veeco Metrology Group)。

参考文献

1. J.J.R. Arthur, Journal of Applied Physics **39** (8) (1968), p. 4032-4034.
2. J.R. Arthur, Surface Science **500** (1-3) (2002), p. 189-217.
3. A.Y. Cho, Surface Science **17** (2) (1969), p. 494-503.
4. J.A. Venables, G.D.T. Spiller, and M. Hanbucken, Reports on Progress in Physics **47** (1984), p. 399-459.
5. A.Y. Cho, Journal of Applied Physics **42** (5) (1971), p. 2074-2081.
6. A.Y. Cho and J.R. Arthur, Progress in Solid State Chemistry **10** (Part 3) (1975), p. 157-191.
7. M. Ilegems, Journal of Applied Physics **48** (3) (1977), p. 1278-1287.
8. A.Y. Cho, Journal of Applied Physics **46** (4) (1975), p. 1733-1735.
9. A.Y. Cho and D.R. Ch'en, Applied Physics Letters **28** (1) (1976), p. 30-31.
10. A.Y. Cho and W.C. Ballamy, Journal of Applied Physics **46** (2) (1975), p. 783-785.
11. I. Akasaki and I. Hayashi, Ind. Sci. Technol. **17** (1976), p. 48.
12. R. Dingle, et al., Applied Physics Letters **33** (7) (1978), p. 665-667.
13. M.B. Panish, Journal of The Electrochemical Society **127** (12) (1980), p. 2729-2733.
14. D.C. Tsui, H.L. Stormer, and A.C. Gossard, Physical Review Letters **48** (22) (1982), p. 1559.
15. J.H. Neave, et al., Applied Physics Letters **47** (2) (1985), p. 100-102.
16. C. Webb, et al., Applied Physics Letters **51** (15) (1987), p. 1191-1193.
17. E.C. Larkins and J. J. S. Harris, Molecular Beam Epitaxy p. 114.
18. A. Ozgur, et al., Electronics Letters **31** (16) (1995), p. 1389-1390.
19. W. Braun, Applied RHEED, Springer (1999).
20. 陆家和, 陈长彦, 《表面分析技术》, 电子工业出版社 (1987).
21. R.F. Pierret 著, 黄如等译, 韩汝琦审校, 《半导体器件基础》, 电子工业出版社 (2004).
22. 杨海方, 罗强, 金爱子, 顾长志, 《微纳米加工技术》, 中国科学院物理研究所微加工实验室 (2005).

23. 徐万劲, 现代仪器 (5) (2005), p. 1.
24. 王福亮, 韩雷, 钟掘, 中国机械工程 **16** (10) (2005), p. 919-923.
25. S.S. Chiu, et al., Materials Science and Engineering B **99** (1-3) (2003), p. 121-126.

第三章 ZnO 基薄膜的分子束外延生长

3.1 薄膜生长的基本理论

薄膜的生长过程相当复杂, 包含一系列的热力学和动力学过程, 主要表现为原子沉积到衬底, 从衬底上再蒸发, 表面原子的扩散、成核、生长, 以及由岛之间的相互作用导致的兼并、失稳、退化等一系列表面原子过程。这些过程往往是热力学因素和动力学因素相互竞争的结果。热力学从能量转化的观点研究薄膜生长过程, 在温度足够高、原子沉积速率足够低等条件下近似认为生长过程为平衡过程。它不涉及物质的微观结构和微观粒子的相互作用, 也不涉及特殊物质的具体性质, 是一种唯象的理论。热力学的完整理论体系是由几个基本定律以及相应的基本状态函数构成的。热力学因素是指生长温度、晶格失配等使系统能量达到最低的因素。而动力学主要研究生长过程中微观的具体非平衡过程。热力学认为, 在一般的薄膜生长条件下, 从气相沉积到衬底的原子会在衬底上互相聚集在一起成核长大。成核的驱动力来自固相自由能比气相自由能低, 气相的过饱和度越高, 自由能的降低越显著。薄膜的成核长大热力学主要讨论有关因素对晶核自由能变化的影响以及由此引起的薄膜生长的三种模式[1]。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_{epilayer} 和界面能 $\gamma_{\text{interface}}$ 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 3.1 可以分为以下三种模式[2]:

(1) 层状生长模式 (Frank-van der Merwe, FM), 当满足 $\gamma_{\text{substrate}} > \gamma_{\text{epilayer}} + \gamma_{\text{interface}}$ 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) 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 $\gamma_{\text{substrate}} > \gamma_{\text{epilayer}} + \gamma_{\text{interface}}$, 沉积原子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。

(3) 岛状生长模式 (Volmer-Weber, VW), 当满足 $\gamma_{\text{substrate}} < \gamma_{\text{epilayer}} + \gamma_{\text{interface}}$,

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，从而使能量更低的薄膜表面暴露出来。

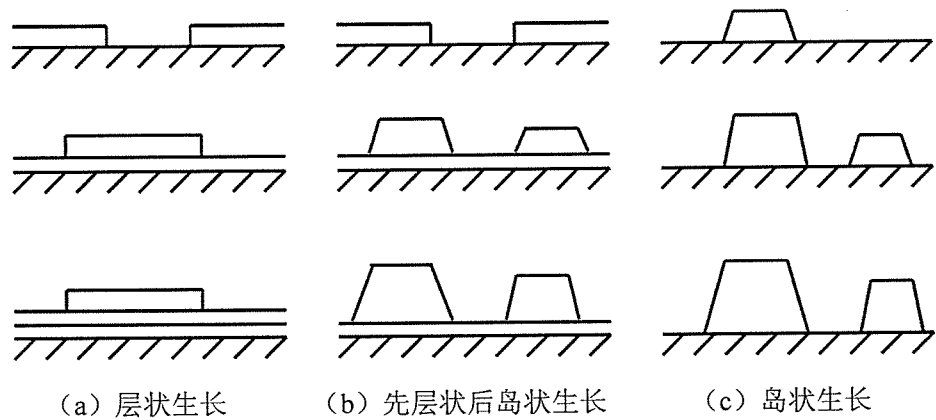


图 3.1 薄膜生长的三种模式

图 3.2 是描述表面基本结构单元的 TSK (terrace-step-kink) 模型[3]，这些基本结构单元包括吸附原子、空位、扭折、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[4]，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。

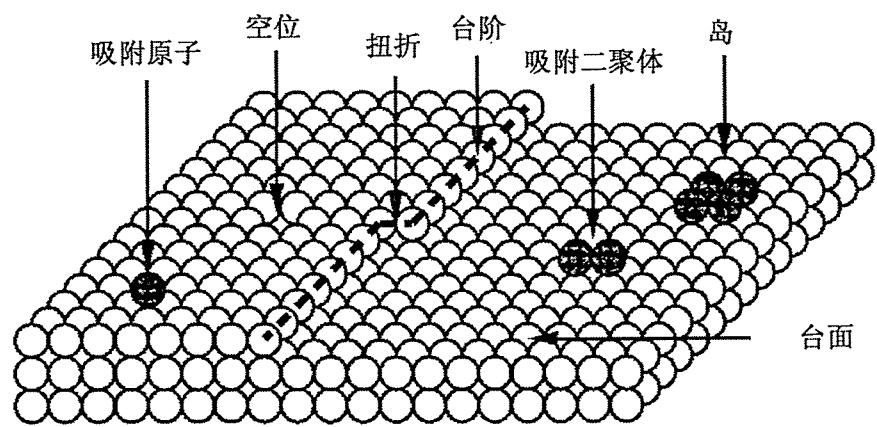


图 3.2 描述生长微观机制的 TSK (terrace-step-kink) 模型[3]

3.2 ZnO 极性面的分子束外延生长

人们关注 ZnO 的原因基于这种材料在短波长光电子方面的潜在应用，这使

得制备器件级低缺陷密度的高质量 ZnO 薄膜非常重要。而衬底的选择会极大的影响外延薄膜的结晶质量。目前, ZnO 的单晶衬底已经商业化, 但昂贵的价格限制了它的普遍应用。蓝宝石 (Al_2O_3) 作为衬底材料具有结晶质量好、热稳定性好、价格相对低廉等优点, 是目前制备 ZnO 薄膜的重要衬底。但是由于 ZnO 极性面与蓝宝石体系很大的晶格失配 (18.3%) 以及蓝宝石 (0001) 面内的亚晶格排布的特点[5], 使得直接在蓝宝石 (0001) 上外延 ZnO 薄膜会产生 Zn 极性与 O 极性共存、主畴和相对主畴旋转 30° 的旋转畴共存的现象, 形成大量畴界与缺陷, 因此其生长工艺依然要进行探索。

我们所采用的在蓝宝石 (0001) 衬底上生长单一 Zn 极性 ZnO 薄膜的方法为我组发展的高温氮化法[6]。下面介绍一下外延膜的生长过程。经过化学清洗的蓝宝石衬底在 MBE 生长室进行 60min 的高温 (800°C) 热处理之后, 在衬底温度较高 ($400\sim 550^\circ\text{C}$) 的条件下开始进行氮化 (N_2 的流量为 3.0sccm、射频等离子体 N 源的功率为 480W), 时间为 60min。氮等离子体预处理结束后, 采用常规的两步法生长 ZnO 薄膜, 即 400°C 的低温缓冲层生长和 650°C 的高温外延层生长。这种方法通过在蓝宝石表面形成 Al 极性的 AlN 薄膜作为缓冲层, 解决了直接在蓝宝石上生长 ZnO 出现的倒反畴和旋转畴的问题, 获得了单一 Zn 极性的 ZnO 薄膜。

接下来的章节将要介绍的 Ag/ZnO Schottky 型紫外探测器的制备工作以及 Ag 在 ZnO (0001) 上的沉积行为的研究都是基于此种方法制备的 ZnO 薄膜。

3.3 Si 基 ZnO 单晶薄膜的控制生长

为了将成熟的硅单晶集成工艺和 ZnO 在短波长光电子器件方面的应用潜力有效地结合起来, 在 Si 衬底上实现高质量 ZnO 单晶外延薄膜的生长是其中的一个关键环节。在 Si 衬底上生长 ZnO 的最大问题就是 Si 表面的氧化, 形成多晶或非晶态的硅氧化物。目前最常用的方法就是在生长 ZnO 之前先制备非氧化物薄膜 (如氮化物薄膜, SiC 和 ZnS 薄膜) 作为保护层或缓冲层材料, 来达到防止硅表面氧化的目的, 但仍然存在一定的问题[7, 8]。

我们所采用的在 Si (111) 衬底上生长 ZnO 薄膜的方法为: 首先通过低温界面控制法来获得用于制备 ZnO 薄膜的 MgO 模板, 该方法分三步, 即: (1) 在-10

°C 外延生长 Mg (0001) 薄膜；(2) 用活性 O*对 Mg 膜进行氧化；(3) 生长 MgO 缓冲层。所得 MgO 单晶层成为 ZnO 生长的良好模板，然后再使用双温缓冲层法生长 ZnO 薄膜。生长过程如图 3.3 所示。



图 3.3 低温界面控制三步法+ZnO 双温缓冲层法制备 ZnO 薄膜生长工艺

此方法通过在低温下沉积金属 Mg，抑制了 Mg 与 Si 的反应，同时 Mg 覆盖 Si 表面保护了 Si 不受活性氧的氧化，最终得到 MgO 层。采用低温 (-10°C) 氧化获得 MgO 的目的是为了避免在升温过程中对 MgO/Mg 界面造成不利影响。然后进行低温 ZnO 缓冲层的生长，升温到 450 °C 再生长高温 ZnO 缓冲层以进一步提高外延薄膜的质量。

本论文中使用此生长工艺，在 p-Si (111) 上生长了 ZnO 单晶薄膜，并通过优化 MgO 的厚度，制备出了基于 p-Si/i-MgO/n-ZnO 双异质结的可见盲紫外探测器。

3.4 MgZnO 合金薄膜的生长

3.4.1 研究背景及困难

近年来日盲光电探测器由于在火焰探测以及太空通讯等领域的广泛应用而受到人们极大关注。直接带隙宽禁带半导体由于在紫外波段有很高吸收系数且在可见区透明，有助于实现具有很高信噪比的探测器。禁带宽度为 3.37eV 的本征 ZnO 经掺杂后，如掺 Mg 形成 $Mg_xZn_{1-x}O$ 合金，其禁带宽度可以随 Mg 含量的增加而变宽，从而使得探测范围向中紫外乃至深紫外方向扩展。然而，大量的实验

结果表明, 当 Mg 含量超过 34% 时, $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金就会发生相分离, 出现纤锌矿结构 ZnO 和岩盐结构 MgO 共存的局面, 因此导致薄膜的禁带宽度无法达到日盲区。1998 年, 日本 TIT 的 A. Ohtomo 等人获得了 Mg 含量为 33% 的 MgZnO 合金薄膜, 其禁带宽度为 3.99 eV (310 nm), 仍处于可见盲探测范围[9]; 2007 年日本 AIST 的 H. Tampo 等人利用低温沉积工艺, 提高了三元合金薄膜中 Mg 的含量 (44%) 及其禁带宽度 (4.06 eV, 305 nm) [10]; 2003 年, T. Takagi 曾就他们制备的 Mg 含量约为 50%、禁带宽度约为 4.5 eV (275 nm) 的 MgZnO 合金薄膜进行了相关报道, 但是由于实验结果对金属 Mg 束流及其它生长条件的稳定性要求极为苛刻, 稍微的偏差就能导致薄膜出现相分离, 因此导致实验的可重复性较差[11]。

分子束外延技术中, 对束流的精确控制是实现薄膜精确控制生长的基础, 传统的分子束外延技术中的金属源束流是通过精确控制扩散炉的温度来实现的, 在生长薄膜过程中, 保持扩散炉的温度不变, 则金属束流就可以保持稳定。而在生长 ZnO、MgZnO 薄膜时, 金属源暴露在活性气体的环境下, 处于加热状态的金属源表面会与背景气体发生反应而生成包裹物, 逐渐影响金属源的蒸发, 从而使金属源束流发生变化。在通常情况下, 这一变化会影响薄膜的生长速率与质量, 而在生长 MgZnO 薄膜时, 由于同时对 Zn 和 Mg 源炉进行加热, 往往会影响 Zn、Mg 的束流比, 即 MgZnO 薄膜中的 Mg 组分。尤其是在高 Mg 组分 MgZnO 合金薄膜的生长时, 由于束流控制不准造成的过高的 Mg 组分会导致立方相 MgO 与纤锌矿 ZnO 的形成, 产生所谓的相分离, 以致生长失败。因此, 如何在活性气体下实时监测金属源束流成为目前生长 ZnO、MgZnO 等薄膜的一个关键问题。

3.4.2 自行发明的一种活性气体环境中实时监测金属源束流变化的装置和方法[12]

针对上述问题, 我组利用活性气体与金属束流反应从而导致生长腔内的气压发生变化这一规律, 开发出一种可实时监测金属源束流微量变化的技术, 从而解决了 MgZnO 薄膜生长过程中 Zn、Mg 束流的控制问题。下面对这种技术进行详细介绍。

此金属束流监测装置包括真空规、真空规电源、数字电压检测表、计算机控

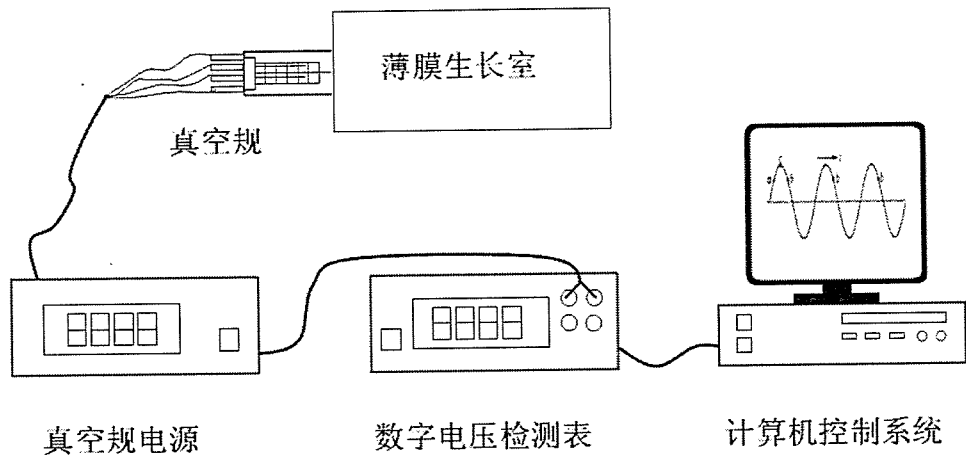


图 3.4 一种活性气体环境中实时监测金属源束流变化的装置示意图

制系统，如图 3.4 所示。真空规与薄膜生长腔通过真空法兰连接，用于获取薄膜生长腔中气体压强值的电信号；真空规电源与真空规相连，对真空规供电；数字电压检测表通过真空规电源与真空规相连，用于高精度检测由真空规获取的电信号的电压；计算机控制系统与数字电压检测表相连，用于对数字电压检测仪获取的电信号进行处理。图 3.5 为此种监测方法的原理框图。

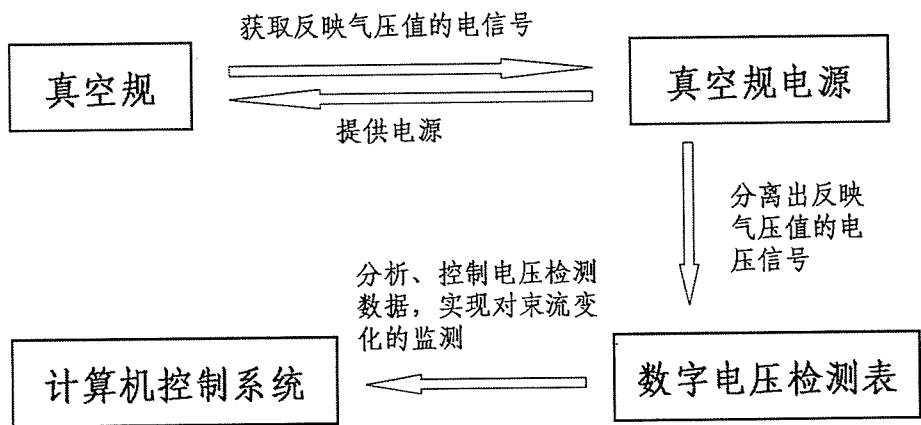


图 3.5 一种活性气体环境中实时监测金属源束流变化的框图

这种活性气体下（生长 MgZnO 薄膜时为氧气）分子束外延生长薄膜过程中实时监测金属源束流的方法是通过如下方案实现的：

- 1) 生长腔内通入氧气，利用金属束流监测装置测得活性气体背景气压值（一般为 $10^{-5} \sim 10^{-2} \text{Pa}$ ）所对应电信号的电压值 V_0 ；
- 2) 加热金属源，使其升温到薄膜生长所需的温度，并稳定10~30分钟；

- 3) 利用金属束流监测装置测量生长腔内气压值所对应电信号的电压值 V_1 ，并与步骤1)中所记录的升温前的电压值做差，得到 ΔV ，即为金属源升温前后的腔内气压变化所对应的电压差，所得的结果对应着在该温度下金属源束流的大小。

当实验中需调整金属源束流时，对源炉升温或降温，并观察金属束流监测装置中电压表的示数变化值。电压变化值的大小标志着束流变化的大小。

当然实际的监控过程并不是手动的去记录电压数据，而是通过一个 Labview 控制程序来自动实现的。图 3.6 给出了金属束流实时监测界面，其中的曲线为测试的 Zn 源先升温再降温的监测曲线。其中的“背景相对气压”为上述步骤 1 中的 V_0 ，“相对气压”为实时监测的 V_1 ，“金属束流变化”为对应于在该温度下金属束流的大小 ΔV 。

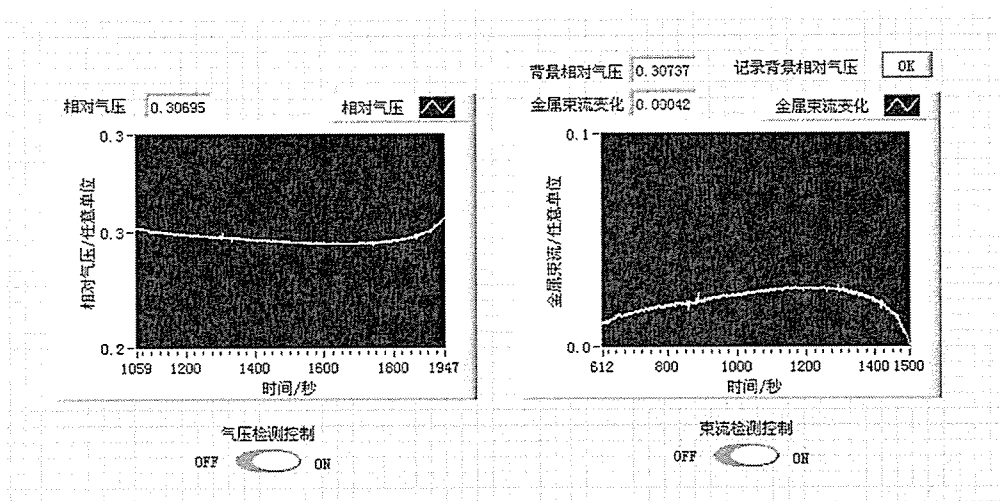


图 3.6 金属束流实时监测界面中 Zn 源先升温再降温的束流监测曲线

上述方法能够测量金属源束流变化的原理主要是利用了加热源炉蒸发出的金属原子与活性气体分子发生反应，从而降低了真空腔内的气压，进一步利用高精度数字电压检测表对气压的微小变化进行精确测定，从而实现微小金属束流变化的实时监测。在没有通活性气体的时候，金属源的加热也会对真空腔里的气压造成影响，但是由于在超高真空环境里，分子的自由程极长（ 10^{-6} Pa 下分子平均自由程大约是 5000 米），而且盛放金属源的坩埚口并不对准真空规（或束流规）灯丝，使得真空规（或束流规）对金属束流检测并不敏感，实际的检测值是经真空腔内壁多次反射后到达规灯丝的金属原子的贡献，因此检测值与真实值相差较

远。对于 $10^{-8} \sim 10^{-7} \text{Pa}$ 的背景真空而言, 加热金属源到实验中的温度后, 真空保持在 $10^{-7} \sim 10^{-6} \text{Pa}$, 而在 MgZnO 的生长过程中, 氧气的压强往往要达到 10^{-3}Pa , 并且以气体的形态充满整个真空系统。在源炉挡板未打开的时候, 金属源受热后, 金属原子从坩埚中蒸发出来, 会被挡板阻挡, 并在腔内多次反射, 在此过程中, 与活性气体充分反应生成固态的氧化物, 并最终吸附在腔壁上, 使得腔内气压下降。可见, 此时蒸发出的金属原子对气压值有了充分的贡献, 我们便可以通过加热金属源, 观察记录腔内气压的变化值, 得到与金属束流变化紧密相关的数据。

在实际的生长过程中, 会有许多因素影响温度对金属源束流的控制, 这正是传统的束流控制方法难以通过简单的手段所解决的问题。比如, 随着金属源的不断消耗, 相同温度下的束流也随之变化, 这样, 标志金属束流的参数已经不仅仅是金属源炉的温度。传统方法虽然可以通过每次实验前对所有用到的金属源进行束流测试以对温度与束流的对应关系进行校准, 但这将为实验增加复杂的步骤, 浪费了时间并提高了实验成本。而此方法克服了由于金属源的消耗带来的相同温度下束流并不相同的缺点, 通过观察记录升降金属源温度前后所造成的气压变化量, 微调温度, 并使气压值稳定在所需要的值, 以达到精确控制束流的目的。

另外, 在每次氧化物的生长中都会对真空腔内的金属源表面造成一定程度的氧化。这些氧化物的饱和蒸气压很低, 尽管是非常薄的一层, 也会阻碍金属原子的蒸发, 极大的影响相同温度下的金属束流。如果实验前并未对金属源进行去气处理和束流测试, 仍然用经验的温度控制金属源束流, 那么在此温度下可能只蒸发出极少量的金属原子, 无法达到预期的实验效果。在活性气体下制备其他种类的薄膜, 或多或少都存在着类似的情况, 对可重复制备高质量薄膜造成了危害。而本发明方便而高效地解决了这一问题。

上述的原理和方法同样适合实时监测两种金属源束流变化的方法, 其步骤如下:

- 1) 生长腔内通入活性气体, 利用金属束流监测装置测得活性气体背景气压值所对应电信号的电压值 V_0 ;
- 2) 加热金属源1, 使其升温到薄膜生长所需的温度, 并稳定10~30分钟;
- 3) 利用金属束流监测装置测量生长腔内气压值所对应电信号的电压值 V_1 , 并与步骤1) 中所记录的升温前的电压值 V_0 做差, 得到 ΔV_1 , 即为金属源

1升温前后的腔内气压变化所对应的电压差，所得的结果就是标志在该温度下金属源1束流的数据。

- 4) 金属源1温度保持恒定，加热金属源2，使其升温到所需温度，稳定10~30分钟；
- 5) 利用金属束流监测装置测量生长腔内气压值所对应电信号的电压值 V_2 ，并与步骤3)中所记录的升温前的电压值 V_1 做差，得到 ΔV_2 ，即为金属源2升温前后的腔内气压变化所对应的电压差，所得的结果就是标志在该温度下金属源2束流的数据。

3.4.3 实验结果

在 ZnO 薄膜的生长过程中使用此监测手段可以更稳定的控制 Zn 束流和生长速率，而在 MgZnO 合金薄膜的生长中它发挥着更为重要的作用。

通过用此束流监测装置来精确控制 Zn、Mg 束流，我们得到了不同 Mg 组分的 MgZnO 合金薄膜，实现了禁带宽度可达 4.55eV (272nm) 的 $Mg_{0.55}Zn_{0.45}O$ 合金材料，其光响应已进入日盲波段，为进一步制备日盲探测器打下基础。如图 3.7 所示[13]，为不同 Mg 组分 MgZnO 薄膜的 X 射线衍射 2 θ 扫描曲线对比图。我们发现，随着 Mg 组分的增加，峰位右移，表明 MgZnO (0001) 方向的晶格常数变小，当 Mg 组分非常高时，发生相分离，形成了岩盐结构的 MgZnO。样

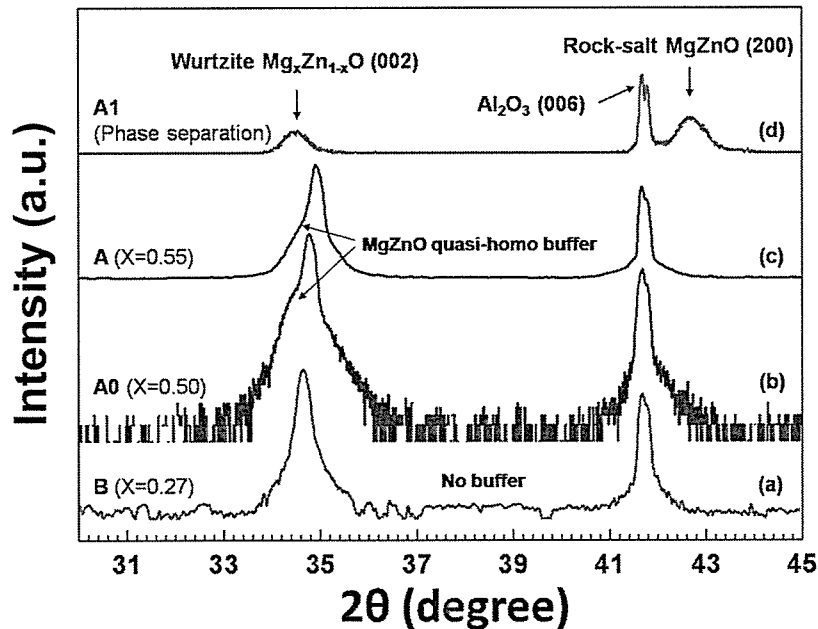


图 3.7 不同 Mg 组分 MgZnO 薄膜的 XRD 曲线对比图[13]

品 A、A0、A1 的 Zn 束流为恒定值, Mg 束流分别为 $1.3 \times 10^{14} /(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$, $1.4 \times 10^{14} /(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$, $1.6 \times 10^{14} /(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ 。可见, 随着 Mg 束流的增加, 对应着 MgZnO 薄膜中 Mg 组分的增加, 最终超过 55% 的 Mg 含量的尝试导致相分离。

实验结果证明了这种监测手段的有效性和实用性, 在常规的薄膜生长中经常使用, 使实验结果有很好的重复性。

3.5 ZnO 非极性面同质外延研究

3.5.1 研究背景

第一章中介绍了 ZnO 极性的相关知识, ZnO 并非是理想的纤锌矿结构的晶体, 由于晶体内部的长程相互作用, 垂直于 c 轴方向的原子层相互挤压, 使得 α 键角减小为 108.044° , 导致沿 c 轴方向的对称性破缺, 所以在此方向上不存在对称反演中心。这类极性晶体中的阴离子或阳离子往往偏离对称中心, 导致电偶极矩的产生, 从而产生了极性。ZnO 薄膜由于 (0001) 的表面能较高[14], 通常沿 c 方向生长, 也研究较多。但是在量子阱结构发光器件的研制中, 如果沿 c 方向生长量子阱, 那么薄膜内部的极化电场会使得能带发生畸变, 电子能量势阱和空穴能量势阱在空间上不重合, 使得电子和空穴在空间上分离, 这样会降低它们的复合概率, 影响器件的发光效率, 并使得发光峰红移, 此现象即量子限制斯塔克效应 (Quantum Confined Stark Effect, QCSE) [15-18]。如果薄膜沿非极性面生长, 如 $(11\bar{2}0)$ (a 面) 或 $(10\bar{1}0)$ (m 面), 这个问题便可以解决。因此, 研究 ZnO 非极性面的生长有很大的实际意义, 受到普遍关注。

以 r 面或 m 面蓝宝石为衬底的异质外延[16, 19, 20]和以非极性面 ZnO 为衬底的同质外延[21, 22]都有过报道, 但是薄膜样品的表面粗糙度往往很高, 而且呈现出沿 c 方向的条纹状形貌。这是由于在非极性表面内 c 方向为极化电场方向, 其性质不同于其他方向, 因此出现形貌的各向异性。我们对在不同温度下用分子束外延方法在 ZnO $(11\bar{2}0)$ 同质外延的样品表面进行了研究, 抑制了这种各向异性的形貌, 降低了粗糙度, 为进一步研究非极性面量子阱发光器件打下基础。

3.5.2 不同温度下 ZnO $(11\bar{2}0)$ 同质外延研究

我们使用的衬底是从合肥科晶公司购买的使用水热法生长出的 ZnO 单晶,

尺寸为 $10 \times 10 \text{ mm}$ ， $(11\bar{2}0)$ 面抛光。经过丙酮超声清洗 15 分钟（2 遍），无水乙醇超声清洗 15 分钟（2 遍），并用高纯氮气吹干后，导入分子束外延生长系统。为了在生长前得到一个清洁的衬底表面，我们对 ZnO 衬底在 820°C 高温去气 30 分钟，去除表面吸附的杂质。但是对于 ZnO 材料，在高温下会使得氧原子脱附，产生氧空位缺陷，因此高温去气之后，在 800°C 用活性氧原子对表面处理 30 分钟。图 3.8 为高温去气后和用活性氧原子处理后的 RHEED 图案。可以看出氧处理后表面有了明显的改善，RHEED 条纹更加细长和明锐。图 3.9 给出了未经任何去气处理和经过去气、氧处理后的 ZnO $(11\bar{2}0)$ AFM 图案，粗糙度分别为 0.163 nm 、 0.171 nm 。可见对衬底的预处理基本不改变样品表面的形貌，但有利于表面原子层的结晶性的提高。这是因为购买的样品是经过机械抛光的，虽然粗糙

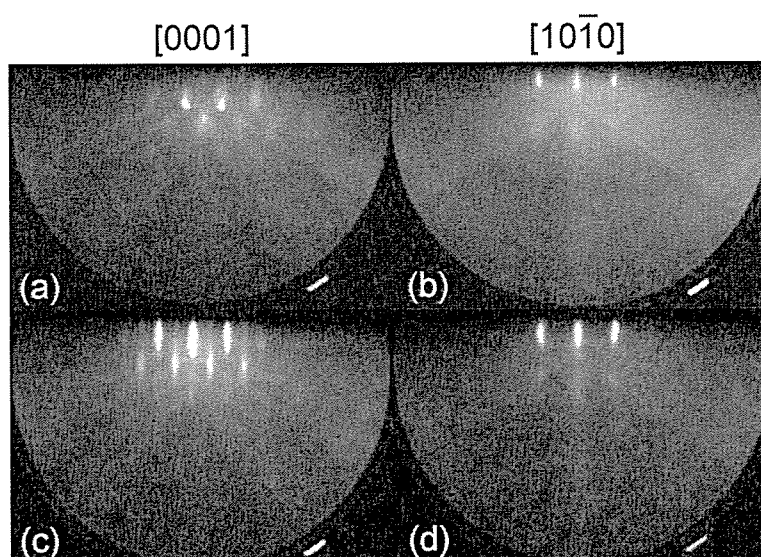


图 3.8 (a) (b) 820°C 去气 30 分钟后，(c) (d) 800°C 活性氧原子处理 30 分钟后的 ZnO $(11\bar{2}0)$ RHEED 图案

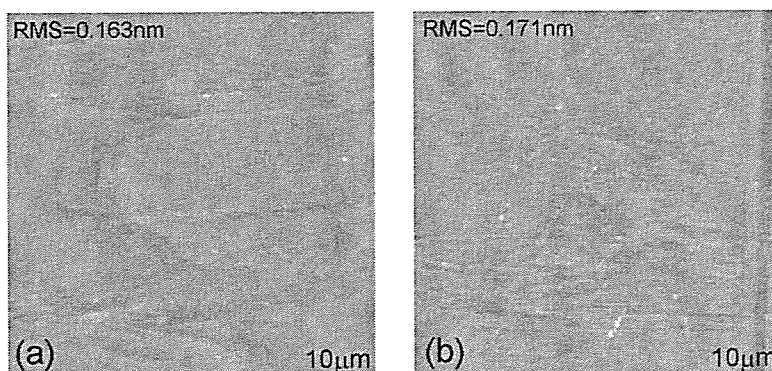


图 3.9 (a) 未经任何处理，(b) 820°C 去气 30 分钟、 800°C 活性氧原子处理 30 分钟后的 ZnO $(11\bar{2}0)$ AFM 图案

度很低,但是表面存在一个很薄的损伤层,继续生长的薄膜会因此产生许多缺陷。而经过高温处理后,损伤层脱附,露出新的 ZnO 表面,同时补充缺失的氧原子,使表面的缺陷降到最低。我们之后的同质外延生长对衬底都进行了上述的处理。

我们在衬底温度为 600°C 时在 ZnO ($11\bar{2}0$) 生长了不同厚度的同质外延 ZnO 薄膜,其原位 RHEED 图案如图 3.10 所示。和图 3.8 比较,薄膜的表面已经有很大的改善,条纹更加细长和明锐,并且出现了明显的菊池线 (Kikuchi line)。这说明薄膜表面平坦,结晶性好,无杂质散射。图 3.11 给出了在 600°C 生长不同时间 (或不同厚度) 的 ZnO 表面形貌 AFM 图案。图 (a) (b) (c) 分别为生长 60、90、120 分钟样品的 $10\times 10\mu\text{m}$ 扫描图案, (d) (e) (f) 分别为对应的 $2\times 2\mu\text{m}$ 扫描图案。从这些图案可以看出,薄膜的表面形貌的一个共同特点就是上文提到的

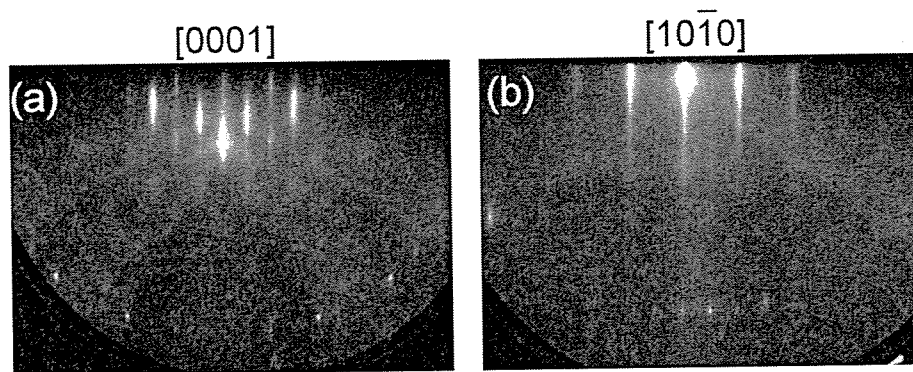


图 3.10 衬底温度为 600°C 时 ZnO ($11\bar{2}0$) 生长的同质外延 ZnO 薄膜 RHEED 图案

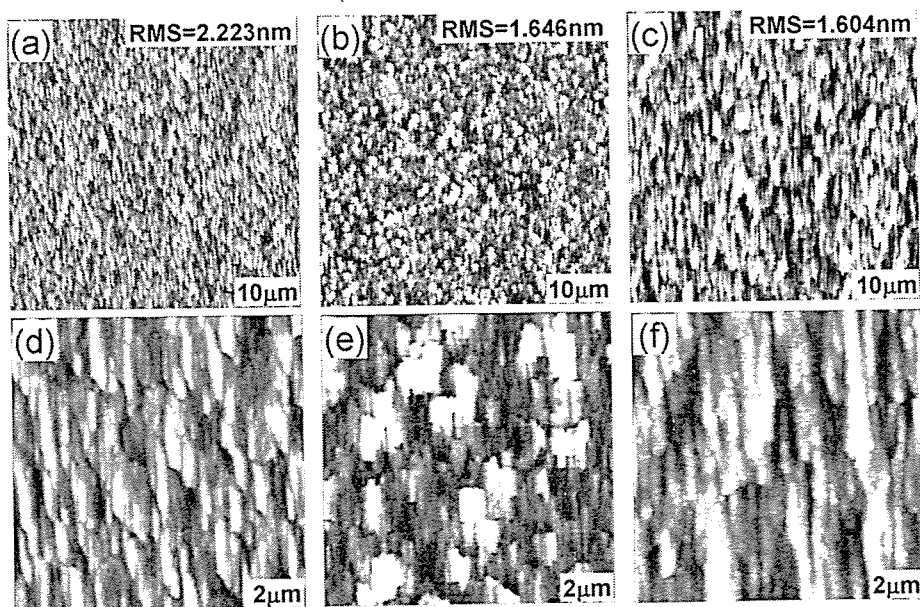


图 3.11 (a) (b) (c) 分别为 ZnO ($11\bar{2}0$) 600°C 同质外延 60、90、120 分钟的 AFM 图案, (d) (e) (f) 分别为对应 (a) (b) (c) 的 $2\mu\text{m}$ 范围图案

在平行于特定方向（c 方向）上出现了条纹状的形貌，这是在 c 方向上存在极化电场导致的表面各向异性的生长模式。这和文献报道的形貌是一致的。从图中可以看出，条纹随着生长时间的不同稍有变化，粗糙度也由 2.223nm 逐渐减低为 1.604nm，但是各向异性的生长趋势仍然没有减弱。这样粗糙的薄膜表面是不适合制备量子阱结构的。我们进一步把生长温度提高到 690℃ 和 720℃，生长时间为 180 分钟，图 3.12 为两个样品的 AFM 扫描图。可以看到表面形貌有了明显的变化，提高生长温度后不再有条纹状的结构，而是出现了类似水波纹的形貌，而且粗糙度也有所降低。690℃ 生长的样品粗糙度为 1.014nm，720℃ 生长的样品

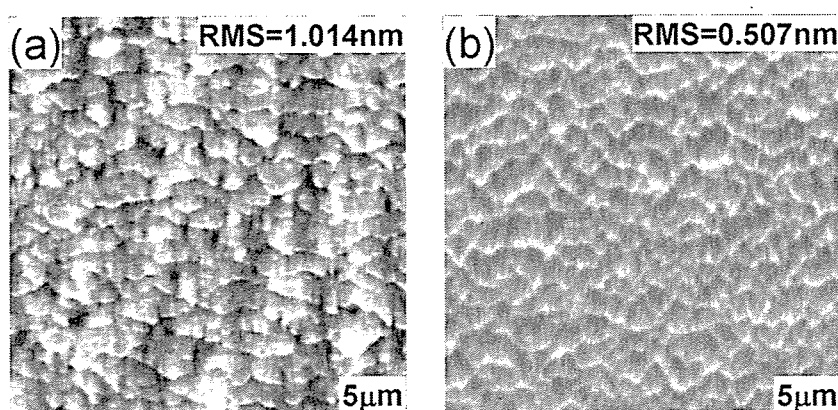


图 3.12 在 ZnO (1120) 上 (a) 690℃ 和 (b) 720℃ 分别同质外延 180 分钟的 AFM 图案

粗糙度达到了 0.507nm。可见，生长温度与薄膜的表面形貌密切相关。在较低温度下，Zn 原子的迁移能力较差，容易受衬底各向异性的影响；而在高温的条件下 Zn 原子有足够的能量在样品表面迁移，寻找能量最优位置，使得表面平坦，粗糙度降低，适合进一步制备量子阱结构。

3.6 小结

本章介绍了在蓝宝石极性面上通过高温氮化法获得 Zn 极性 ZnO 单晶薄膜的工艺和在 Si (111) 衬底上通过低温界面控制法和双温缓冲层法生长 ZnO 单晶薄膜的工艺；发明了一种活性气体环境中实时监测金属源束流变化的装置和方法，并将此装置和方法用于生长高 Mg 组分 MgZnO 合金薄膜，且获得了 $\text{Mg}_{0.55}\text{Zn}_{0.45}\text{O}$ 的合金薄膜，禁带宽度达到 4.55eV；研究了在 ZnO 非极性 (1120) 的同质外延生长，通过高温生长法抑制了薄膜表面沿 c 方向各向异性生长形貌，获得了粗

糙度仅为 0.5nm 的薄膜，适合进一步的量子阱结构器件的研制。

参考文献

1. 吴自勤, 王兵, 《薄膜生长》, 科学出版社 (2005).
2. F.J. Himpsel, et al., *Advances in Physics* **47** (4) (1998), p. 511 - 597.
3. W.K. Burton, N. Cabrera, and F.C. Frank, *Phil. Trans. R. Soc. London A* **243** (1951), p. 299.
4. Z. Zhang and M.G. Lagally, *Science* **276** (5311) (1997), p. 377-383.
5. 袁洪涛, 博士论文, 《极性 ZnO 外延薄膜的界面、表面控制生长及其相关物理问题研究》, 中国科学院物理研究所 (2007), p. 31-33.
6. Z.X. Mei, et al., *Applied Physics Letters* **86** (11) (2005), p. 112111-3.
7. M. Fujita, et al., *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **22** (3) (2004), p. 1484-1486.
8. H.G. Grimmeiss and B. Monemar, *Journal of Applied Physics* **41** (10) (1970), p. 4054-4058.
9. A. Ohtomo, et al., *Applied Physics Letters* **72** (19) (1998), p. 2466-2468.
10. H. Tampo, et al., *Applied Physics Letters* **91** (26) (2007), p. 261907-3.
11. T. Takagi, et al., *Japanese Journal of Applied Physics* **42** (2003), p. L401-L403.
12. 张天冲等, 发明专利, 活性气体环境中实时监测金属源束流变化的装置和方法, 中国科学院物理研究所, 申请号: 200810104269.9 (2008).
13. Z. L. Liu, et al., *Solar-blind 4.55eV band gap $Mg_{0.55}Zn_{0.45}O$ components fabricated using quasi-homo buffers*, unpublished.
14. U. Diebold, L.V. Koplitz, and O. Dulub, *Applied Surface Science* **237** (1-4) (2004), p. 336-342.
15. T. Moriyama and S. Fujita, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** (2005), p. 7919-7921.
16. S.F. Takumi Moriyama, *physica status solidi (c)* **3** (4) (2006), p. 726-729.
17. P. Waltereit, et al., *Nature* **406** (6798) (2000), p. 865-868.
18. 周健华等, *物理学报* **56** (7) (2007), p. 4044-4048.
19. J.M. Chauveau, et al., *Journal of Crystal Growth* **301-302** (2007), p. 366-369.
20. J.M. Chauveau, et al., *Semiconductor Science and Technology* **23** (3) (2008), p. 035005.
21. T. Abe, et al., *Journal of Crystal Growth* **298** (2007), p. 457-460.

22. Y. Kashiwaba, et al., Journal of Crystal Growth **298** (2007), p. 477-480.

第四章 Ag/ZnO Schottky 型紫外探测器研究

4.1 引言

在本论文绪论中已经谈到, 紫外光电探测器可广泛用于科技、太空、医学、生物学和许多工业领域。ZnO 作为一种宽禁带直接带隙半导体材料, 具有生长温度低、激子结合能高、电子诱生缺陷较低、阈值电压低等优点[1]。近年来 ZnO 基紫外探测器的研究倍受关注。与光电导型紫外探测器相比, Schottky 型探测器光响应速度较快, 噪音低, 暗电流低; 与 pn 结型探测器相比, Schottky 型探测器制备工艺简单, 不存在高温扩散过程, 而且是所有结构中响应最平直的, 非常适合制作探测器[2]。鉴于目前稳定的 p 型 ZnO 材料的获得仍然非常困难, 对金属/n-ZnO Schottky 接触型探测器的研究显得更为重要。

与 n-ZnO 可以形成 Schottky 接触的金属很多, 文献中有很多相关的报道, 如 Pt[3], Pd[4], Au[5], Ru[6]等。Ag 也可以和 n-ZnO 形成 Schottky 接触, 2001 年, Liang 等人制作了以 MOCVD 方法生长的 ZnO 外延膜为基底的肖特基型紫外探测器。该探测器采用 MSM 结构, Ag 叉指电极作肖特基接触, 5V 偏压 368nm 的光响应度为 1.5A/W, 响应时间为上升 12ns, 下降 50ns[7]; A. Y. Polyakov 等人研究了 Ag 在 n-ZnO 表面的 Schottky 接触特性, 给出了 0.65~0.70V 的势垒高度[8]; H. Sheng 等人在 ZnO 非极性面 (11 $\bar{2}$ 0) 上沉积 Ag 制备了 Schottky 二极管, 得到了 0.89~0.92V 的势垒高度[9]; H. Frenzel 等人在 2008 年制备出了基于 Ag/ZnO Schottky 门电极的场效应管, 势垒高度为 1.0V[10]。虽然已经有很多的实验结果证明了 Ag 与 ZnO 可以形成 Schottky 接触, 但是其形成机理仍在探索。Ag 的功函数一般认为是 4.26eV, 而 n-ZnO 大约为 4.3eV, 在无界面态的理想情况下, 二者将形成欧姆接触。可见, 由第一章中关于表面态的介绍中可知, Ag 与 ZnO 的界面是导致形成 Schottky 势垒的关键因素。ZnO 表面的极性、粗糙度、洁净程度、Ag 原子沉积到 ZnO 表面时的状态、沉积温度、束流大小等都会影响到接触的性质。我们使用磁控溅射的方法在 ZnO 表面沉积 Ag 形成 Schottky 接触制备紫外探测器, 但因为溅射过程中 Ag 原子可能是以团簇的状态沉积到表面而且 ZnO 表面会受到 Ar 离子的轰击, 使得表面出现氧空位等缺陷, 从而改变了界

面状况,以致影响到接触性质,因此我们研究了使用热蒸发法在 ZnO 表面沉积 Ag 制备 Schottky 探测器的工艺。

为了减少寄生电容和增大 ZnO 表面的受光面积,MSM 型探测器的制备多采用叉指状金属电极。但是一般探测器采用正面入射,这样就会产生金属电极的遮光效应,一个解决方法是采用背入射,即探测光从有源层的另一侧入射而不受电极的影响,但是这样的工艺复杂;另一个解决方法是制备透明电极或半透明电极,尽量减少遮光效应。通常使用的透明电极多为 ITO ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$),也为宽禁带氧化物,其带隙为 3.5~4.3eV,紫外光区产生禁带的励起吸收阈值为 3.75eV,相当于 330nm 的波长,因此紫外光区 ITO 薄膜的光穿透率极低,在日盲探测的器件中不能使用。金属透明导电薄膜的光学透过率和电阻率受厚度的影响非常显著,通常厚度在 3~15nm 之间,当厚度超过 20nm 后,光学透过率急剧下降[11]。而对于制备 ZnO 基 Schottky 型紫外探测器而言,既需要与 ZnO 具有良好 Schottky 接触的金属,又必须在 ZnO 表面能够形成电导率很高的极薄导电膜,这从工艺上给人们提出了需要解决的问题。我们研究了在超高真空下热蒸发法在 ZnO 表面沉积极薄金属 Ag 薄膜的工艺。

4.2 温度对 Ag 在 ZnO (0001) 表面沉积行为的影响

4.2.1 室温沉积连续 Ag 薄膜的困难

金属银是一种能够和 ZnO 形成良好 Schottky 接触的材料,我们在超高真空下用热蒸发法在 ZnO (0001) 表面沉积几十纳米厚度的金属 Ag 薄膜来研究 Ag/ZnO Schottky 型紫外探测器。但是在研究的初始阶段就遇到了困难,最常见的室温沉积的条件下,发现 Ag 在较小的厚度下不能在 ZnO 表面形成连续的导电薄膜,无法当作电极来使用。如图 4.1 所示,为室温下热蒸发法在 ZnO 薄膜上沉积 30nm Ag 的 SEM 扫描图。

我们看到,在室温沉积 30nm 的厚度下,Ag 不能形成连续的薄膜。而文献报道的 Ag/ZnO 接触器件多为较厚的薄膜,约 200nm[8, 9]。虽然在这样的厚度下 Ag 能够形成连续的薄膜,但是如上节提到的,其遮光效应显著,光透过率极低,器件表面用于探测的部分受到限制。因此,研究在 ZnO 表面沉积小厚度的连续

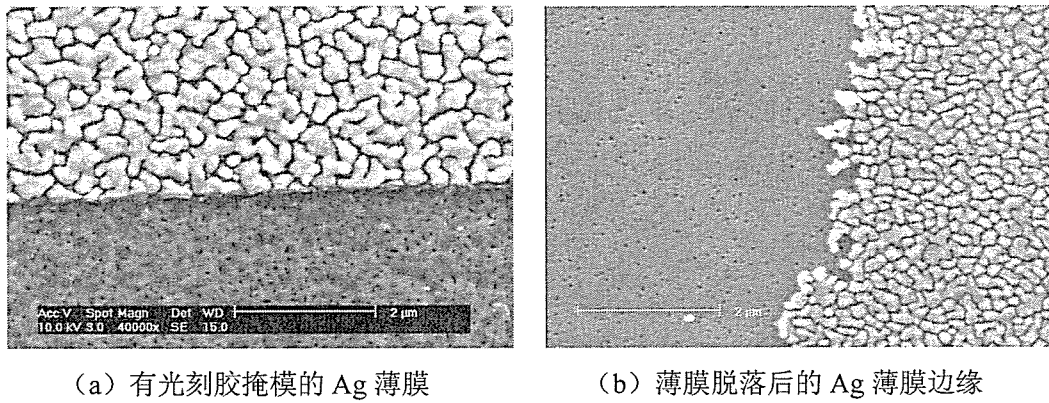


图 4.1 室温下热蒸发法在 ZnO 薄膜上沉积 30nm Ag 的 SEM 扫描图, (a) 为有光刻胶掩模的 Ag 薄膜, (b) 为 Ag 薄膜脱落后的边缘图。

薄膜有实际意义。E. Duriau 等人研究了在 ZnO (000 $\bar{1}$) 表面沉积不同 Ag 厚度时的形貌, 用扫描隧道显微镜 (STM) 图像表征[12]。可以看出, 在几十纳米厚度的情况下, 仍然得到了岛状的形貌。

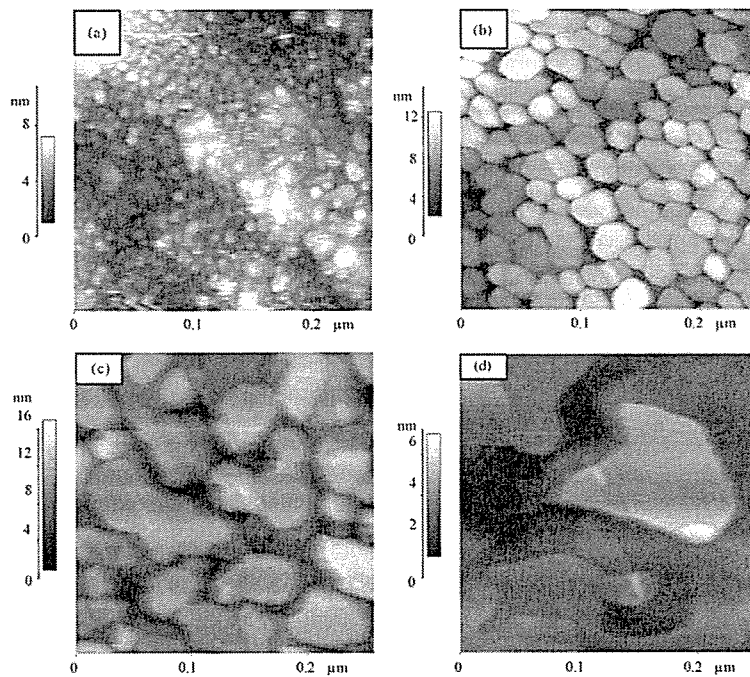


图 4.2 不同厚度下的 Ag/ZnO (000 $\bar{1}$) 的 STM 扫描图, (a) 8ML, (b) 16ML, (c) 32ML, (d) 64ML。

4.2.2 温度对 Ag 在 ZnO (0001) 表面沉积行为的影响

4.2.2.1 在 ZnO 块体表面沉积 Ag 的研究

我们所使用的 ZnO 单晶购自日本的 Tokyo Denpa 公司, 由水热法生长而成,

Zn 极性表面抛光, 表面方均根粗糙度小于 0.1nm, 由 Van der Pauw 方法测试得到的自由电子浓度为 $1 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$, 迁移率为 $140 \text{cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ 。生长腔的背景气压为 $1 \times 10^{-8} \text{mbar}$, 高纯金属 Ag 由商用 K-cell 盛放, 沉积时坩埚加热到 790°C , 沉积

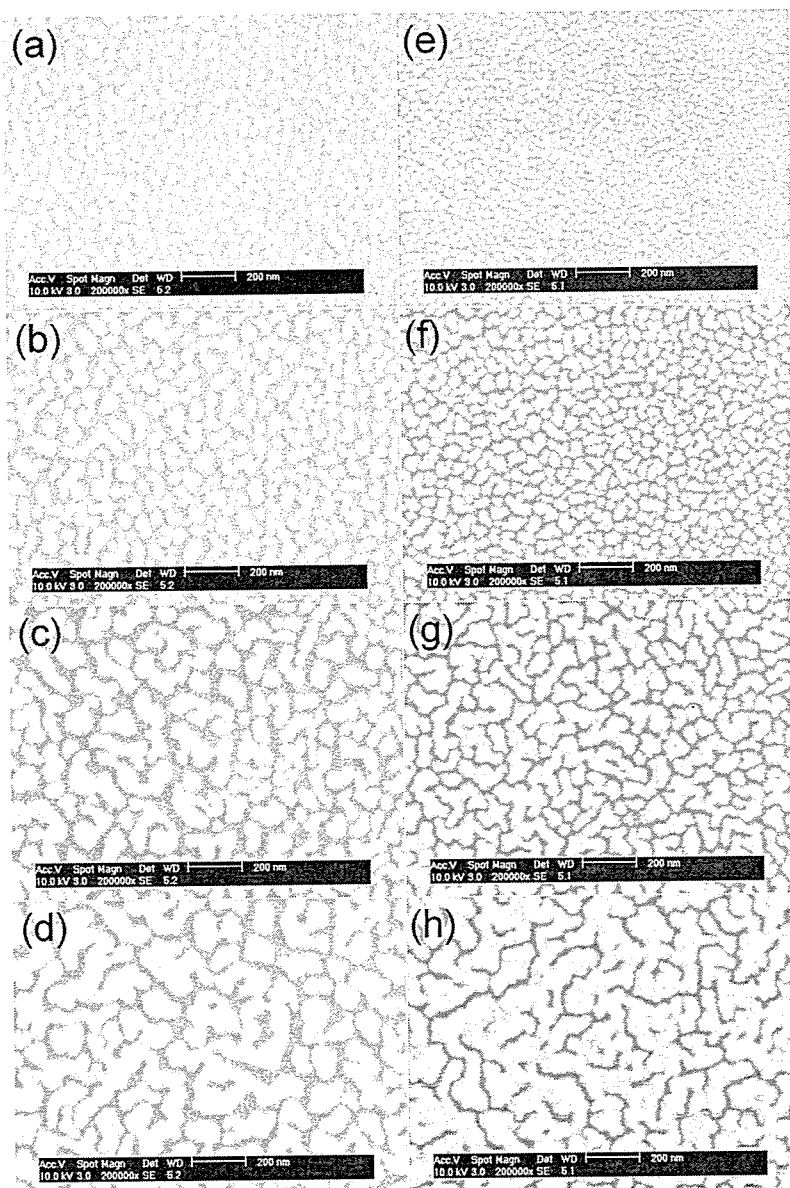


图 4.3 在块体 ZnO (0001) 表面不同的温度下沉积不同 Ag 薄膜的 SEM 图像, (a) ~ (d) 沉积温度为 300K, (e) ~ (h) 为 140K; 沉积厚度 (a) (e) 为 7nm, (b) (f) 为 14nm, (c) (g) 为 25nm, (d) (h) 为 35nm。

速率大约为 1nm/min。

为了对比不同温度下不同厚度 Ag 薄膜在 ZnO 表面的形貌, 我们制备了 8 个样品来进行研究, 分别在室温 300K 和低温 140K 时沉积 7nm、14nm、25nm 和 35nm。图 4.3 给出了这些样品的 SEM 扫描图。可以很明显的看到, Ag 在 ZnO

表面以岛状的方式生长，并且随着薄膜厚度的增加，岛与岛之间开始合并连接，趋向于连接成膜。另外对 140K 下沉积的两个样品 7nm 和 35nm 的薄膜进行了 AFM 测试，如图 4.4 所示。图 4.4 (a) 和 (b) 为同一样品扫描图，可以看出与

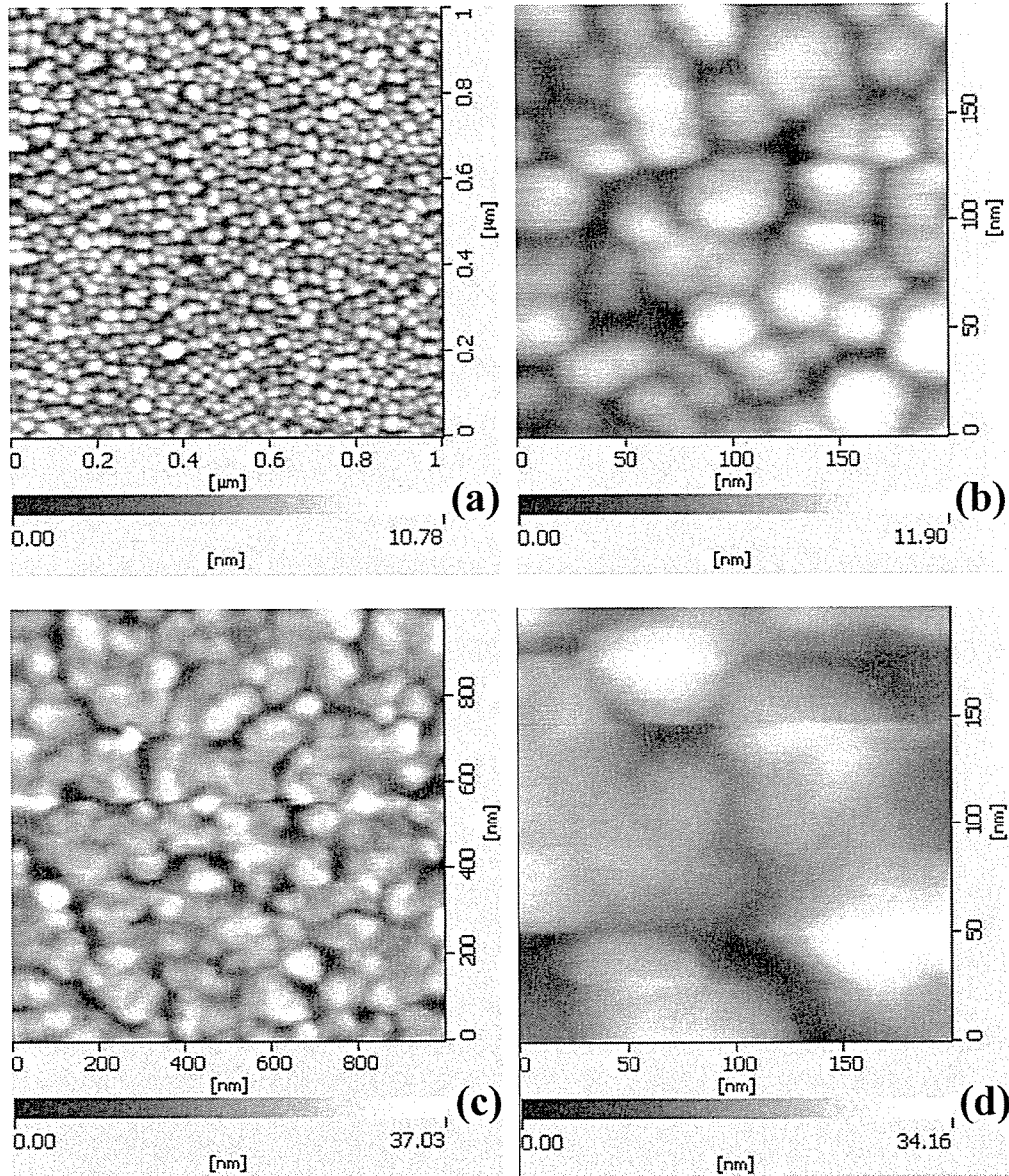


图 4.4 在块体 ZnO (0001) 表面 140K 温度下沉积 Ag 薄膜的 SEM 图像，(a)、(c) 厚度分别为 7nm 和 35nm；(a)、(b) 和 (c)、(d) 分别为同一样品。

4.3 (e) 的 SEM 形貌图对应，在薄膜很薄的时候，Ag 岛已经形成，其直径大小不等，平均约为 35nm。其实，此时已经是岛在更为初期的沉积过程中相互合并的结果了，但由于其尺度较小，导致合并后边缘较平滑。图 4.4 (c) 和 (d) 为同一样品扫描图，与 4.3 (h) 的 SEM 形貌图对应。可以看出，在薄膜 35nm 厚时，已经能够很大程度的连接，但并不能完全覆盖表面。

从热力学角度来看, 金属在氧化物表面生长的模式取决于 $\gamma_{m/ox}$ 与 $\gamma_{ox}-\gamma_m$ 的大小关系, $\gamma_{m/ox}$ 为金属与氧化物的界面自由能, γ_{ox} 与 γ_m 分别为氧化物和金属表面自由能。如果满足如下的关系

$$\gamma_{m/ox} > \gamma_{ox} - \gamma_m, \quad (4-1)$$

那么金属将会以岛状生长的模式来减小系统表面自由能[13]; 如果上式两端相等, 则金属将以层状生长模式均匀的覆盖氧化物表面。界面自由能 $\gamma_{m/ox}$ 包含了金属和氧化物之间以及参与界面形成的所有键能。完美的金属与氧化物之间的键合将导致一个非常小的正的界面自由能, 这种情况下, 金属能够均匀覆盖氧化物表面。Campbell 认为, 像 Ag 这种中-过渡金属 (mid-transition metal) 在氧化物表面更趋向于岛状生长模式, 这我们的实验结果是一致的。

下面我们对实验结果做细致的分析。表 4.1 给出了在 300K 和 140K 两个温度下沉积不同厚度 Ag 薄膜所形成岛的数密度的统计数据。从这些数据, 可以总

表 4.1 300K 和 140K 温度下不同厚度 Ag 薄膜岛的数密度统计

Ag薄膜厚度 (nm)	岛的数密度 N ($\times 10^{10} \text{cm}^{-2}$)	
	300K	140K
7	6.25	12.5
14	2.60	3.75
25	1.06	0.75

结出以下三个明显的规律: (1) 在同一沉积温度下, 随着薄膜厚度的增加, 岛的数密度减小; (2) 在生长的初始阶段, 低温 (140K) 下比室温 (300K) 下的数密度高; (3) 在低温下, 随着厚度的增加岛的数密度的降低速度高于室温下的情况。

以上的现象能够用岛的合并连接过程来理解。当 Ag 原子沉积在 ZnO 表面后, 会发生迁移、与 ZnO 表面键合、与其他 Ag 原子键合形成团簇等过程。团簇在衬底温度不太高时很难迁移, 成为岛。在形核初期, Ag 原子在迁移过程中不断相互碰撞而形成岛, 岛的数目因此而迅速增加, 当其数密度达到所谓饱和密度 N_0 时, 沉积的 Ag 原子在碰到其他 Ag 原子形成岛前就会碰到已存在的岛, 这样岛的数密度不会增加而达到饱和, 进一步的沉积只会增大岛的面积与高度。但是当

岛与岛之间边界相连时，便发生了合并（coalescence）。合并过程使得岛的数密度降低。在 1971 年 R. Vincent 就用理论模拟了这个过程[14]，岛的数密度随薄膜厚度的演化过程由下面的方程来描述：

$$\ln\left(\frac{N}{N_0}\right) = -AN_0^{\frac{1}{3}}h^{\frac{2}{3}} \quad (4-2)$$

其中 N 为岛的数密度， N_0 为生长最初始时刻的数密度（或饱和数密度）， h 为沉积薄膜的厚度， A 是一个与岛的形状有关的常量。这个方程表明岛的数密度随着薄膜厚度的增加而减小，其物理机制就是岛的合并，这样解释了上文提到的规律（1）。

N_0 与金属原子沉积到氧化物表面初期的形核过程有关，它取决于金属原子的迁移能力，用扩散系数 D 来表征：

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_{diff}}{k_B T}\right) \quad (4-3)$$

其中 D_0 是一个前因子，在温度 T 足够大时为常量， E_{diff} 为扩散激活能（diffusion activation energy）[15]。另外，饱和数密度 N_0 是随着扩散系数 D 的增加而减小的[13]，而从（2）式中看出， D 随温度的增加而增加，所以得出，饱和数密度 N_0 随沉积温度的增加而减小。这个结论直观上也很好理解，在温度很低时，Ag 原子在 ZnO 表面的迁移能力降低，迁移长度变短，这将更有利于 Ag 的形核，从而增加形核密度。在我们的实验中，7nm 厚的 Ag 薄膜已经远不是形核初期，但是可以看到，在 140K 下岛数密度仍然高于 300K 时的情况。根据表 4.1 经过计算，我们得到了饱和数密度 N_0 ，在 300K 和 140K 下分别为 $2.6 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ 和 $1.0 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ ，其大小关系和我们所预计的一致，解释了上文提到的规律（2）。另外，文献也曾报道过其他金属氧化物体系的类似结果，比如 Pd 和 Au 在 MgO（001）的沉积情况[16-18]。

规律（3）所体现的在低温下岛的数密度降低速度快，是与岛的生长机制密切相关的，取决于岛的侧向生长（lateral growth）与垂直生长速率的关系。原理上讲，是金属原子粘附在岛的边缘的能力与其由于热激发导致的向岛的上部运动（称为上爬，upstep）能力的竞争。沉积的 Ag 在 ZnO 表面由于热运动而自由迁移，当运动到岛的边缘时，会吸附在台阶上，其中一部分 Ag 原子受到热激发而爬上台阶，使得岛的高度增加，而停留在岛的边缘的原子则使得岛的面积增加，

使岛进一步拓展,以致最终能够使各个岛连接成为一个连续的薄膜。从图 4.3 中可以看到,在具有相同厚度 Ag 薄膜的比较中,室温下的岛之间有更大的间隙,由于厚度相同,所以岛的高度必然要比低温时高。这就是说,低温抑制了上爬运动,加速了岛的侧向生长速率,使得岛在更小的厚度下连接合并。关于这种机制的更细致的分析在下面的章节详细介绍。

在上面初步分析的基础上,我们又在块体 ZnO (0001) 表面沉积了 60nm 的薄膜,如图 4.5 所示,Ag 膜基本连续,能够作为电极使用。其实,从图中还可以看到,有一些缝隙没有完全被覆盖,这说明 60nm 已经趋近于薄膜连续的最小厚度,在这种沉积条件下进一步降低薄膜厚度,将会导致岛之间的连接更加不完全,薄膜不连续。而在 300K 的室温条件下,达到这种连续薄膜的最小厚度要将近 120nm,因此低温是有利于薄膜在更小的厚度下连续的。

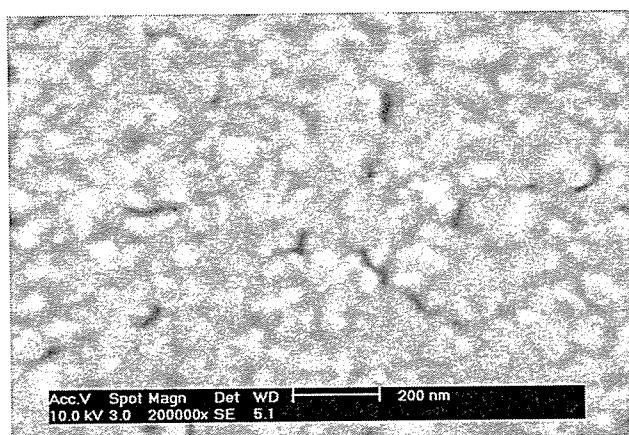


图 4.5 在块体 ZnO (0001) 表面 140K 下沉积 60nm Ag 薄膜的 SEM 图像

4.2.2.2 在 ZnO 薄膜表面沉积 Ag 的研究

为了验证我们的观点,在 ZnO 薄膜表面也进行了类似研究。我们使用第三章提到的高温氮化法在蓝宝石 (0001) 面生长 Zn 极性的 ZnO 薄膜,然后在薄膜表面上,140K、300K 和 473K 三个不同温度下沉积了厚度均为 30nm 的 Ag 薄膜,来比较它们的形貌,如图 4.6 所示。可以看到,三个样品的表面形貌有明显的不同,140K 下沉积的 Ag 膜在 30nm 时就已经连续,这和在块体 ZnO 表面沉积的情况有差异,原因在于蓝宝石衬底上生长出的 ZnO 薄膜样品表面具有更高的粗糙度,为 3.5nm,而购买的块体 ZnO 单晶表面由于抛光作用粗糙度只有 0.1nm。

粗糙的表面和高的缺陷密度提供了更多的 Ag 原子的形核中心，从而在 Ag 膜生长的初期就具有更高的形核数密度，加速了合并过程的进行[19]。在 300K 温度下，更高的热能使得上爬运动更为明显，侧向生长速率变慢，因此在相同的厚度 30nm 的情况下岛不能完全连接成膜。在 473K 温度下，上爬运动已经非常明显，

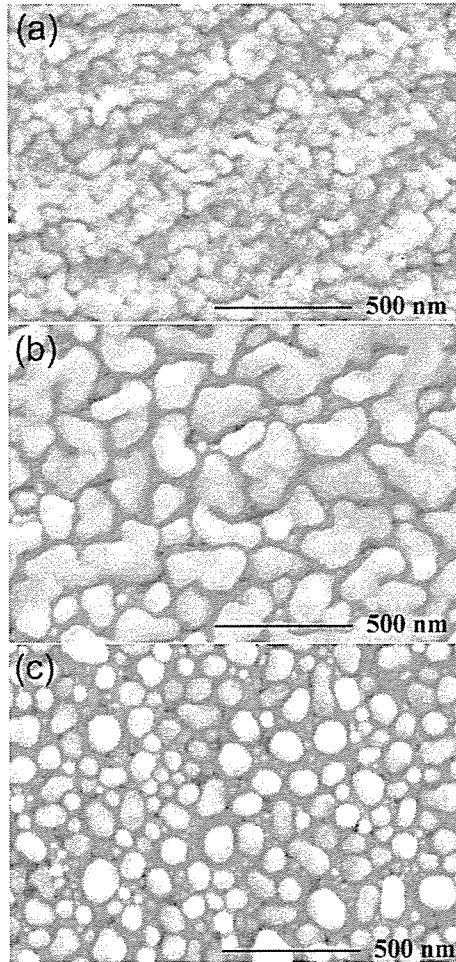


图 4.6 在 ZnO 薄膜表面 (a) 140K, (b) 300K, (c) 473K 温度下分别沉积 30nm Ag 薄膜的 SEM 图像

侧向生长得到更充分的抑制，岛的形状为圆形或椭圆形，高度超过前两种情况。在这个温度下，岛的合并速率更慢，因此岛的数密度在 30nm 时仍然很高。岛的边缘也由于在较高温度下边缘原子的上爬和下滑（岛上部的原子移到边缘的过程）运动的动态平衡过程而变得更平滑，相比较 300K 下沉积的 Ag 岛边缘则更曲折。对于在高温下过渡金属在 ZnO 表面的低形核密度和这种上爬运动机制在相关文献中也有报道[20, 21]。

另外，在薄膜 ZnO (0001) 上，我们还在室温 300K 下沉积了 60nm 和 90nm

厚度的 Ag 薄膜, 如图 4.7 所示, 作为图 4.6 (b) 的实验补充。我们发现图 4.6 (b) 和图 4.7 (a) 中岛的形状相似, 但后者具有更大的高度, 说明在 300K 下超过 30nm 后岛基本不再连接, 而完全是在增加岛的高度。继续增加厚度到 90nm, 可以看到, 岛之间已经开始由于过多的 Ag 的沉积而逐渐再次连接, 而厚度超过 120nm 或更高时, 薄膜才能够连续。但是我们认为这种由于薄膜过厚导致的连接

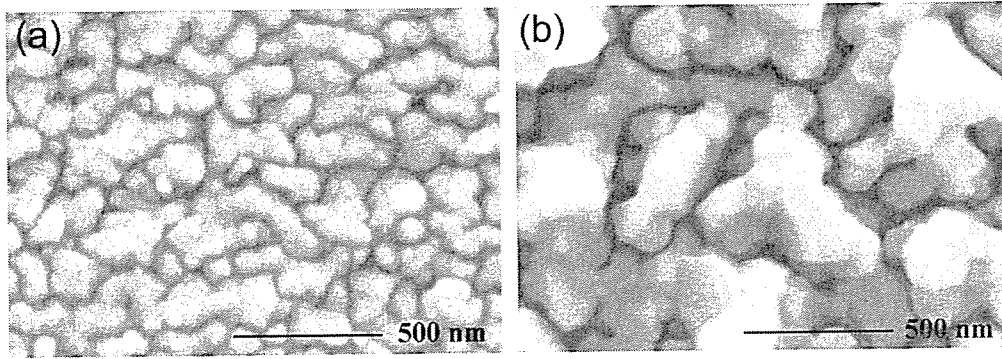


图 4.7 在 ZnO 薄膜表面 300K 温度下沉积 (a) 60nm, (b) 90nm 厚度的 Ag 薄膜 SEM 图像

过程在靠近界面的部分可能是不充分的, 或者说, 这种连续只发生在金属薄膜表面, 虽然能够具有高的电导而可以作为电极使用, 但是其金属半导体的接触性质可能并不能达到要求。

4.2.2.3 对实验结果的理论解释

在第三章中已经对薄膜的三种生长模式做了介绍, 分别为层状生长 (layer by layer or FM)、先层状后岛状生长 (SK) 和岛状生长 (3D or VW)。近些年来第四种生长模式在一些文献中已经被提出[13], 叫做二维岛状生长模式 (2D Island growth mode) 或赝层状生长 (Pseudo-layer-by-layer growth mode)。在这个理论中, 提出临界覆盖度 (critical coverage) 的概念, 即在金属薄膜的生长过程中, 由单原子层向双原子层变化时的覆盖度, 这个覆盖度一般为 15%~85%, 在此之后沉积的原子将在这些单原子层的岛上层层生长, 而岛之间的氧化物表面以非常缓慢的速率被填充。这种生长模式大多发生在动力学条件限制的而原本趋向于岛状生长模式的系统, 下面来解释其形成原理。

如图 4.8 为铜原子在 ZnO (000 $\bar{1}$) 表面的简易图及其能量示意图[22]。其中, E_i 为二维岛侧面金属-金属键能, ΔE 为在二维岛表面和氧化物表面吸附一个金属

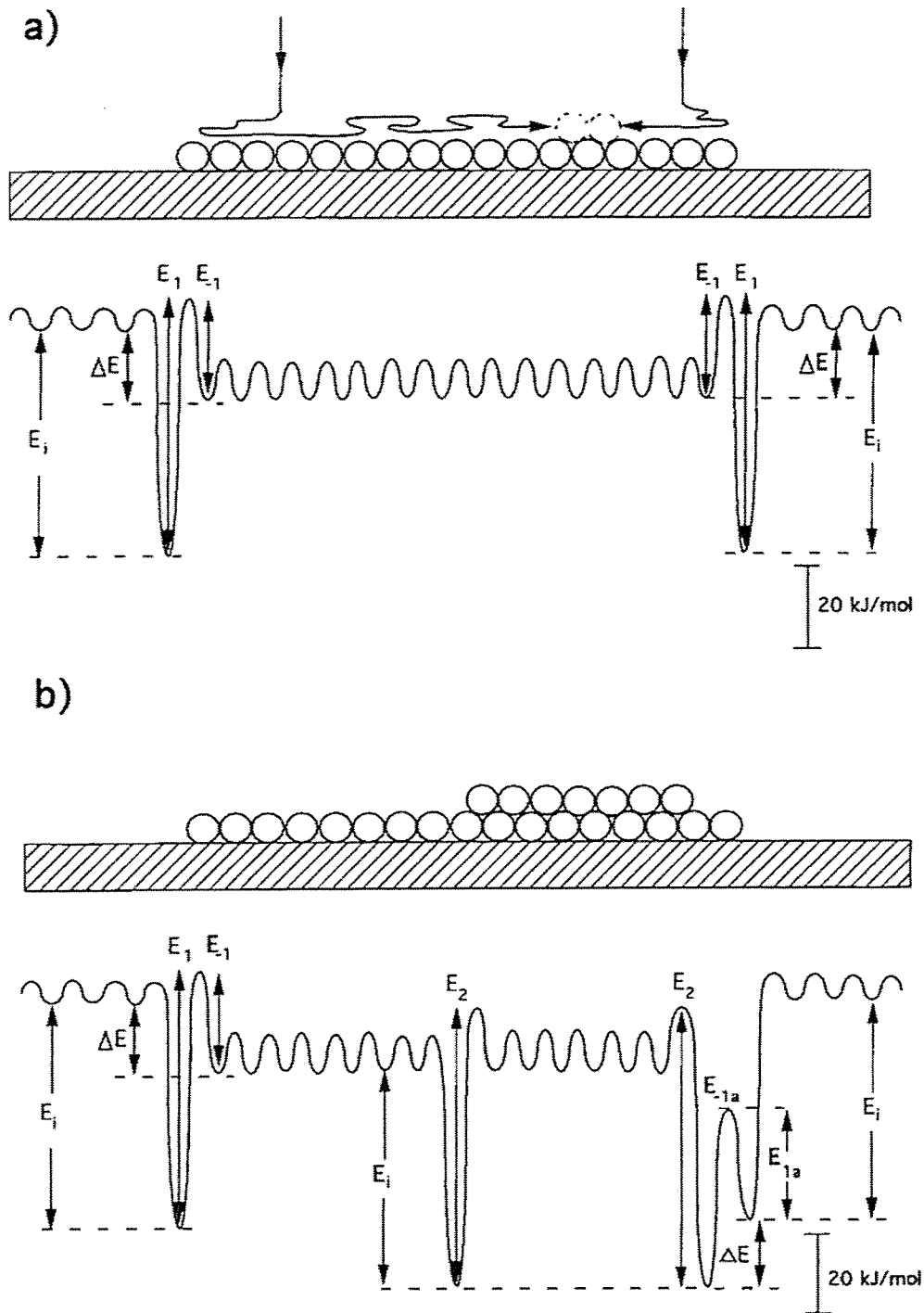


图 4.8 (a) 单层, (b) 双层 Cu 原子在 ZnO (000 $\bar{1}$) 表面的简易图及其能量示意图。

原子的能量差, E_1 为一个金属原子从金属二维岛表面到半导体表面的激活能。可以看出, 仅从热力学角度分析, 由于 ΔE 的存在, 体系倾向于形成 3D 岛状生长模式, 因为在半导体上的金属原子经过迁移会最终稳定在已经形成的金属二维岛表面而不是停留在岛的边缘 (其中假定了温度足够高使得金属原子能够在半导

体表面自由迁移)。但是, E_i 提供了动力学的限制, ΔE 在数值上小于 E_i , 使得二维岛能够顺利扩展开来, 吸附在岛边缘的原子处于更低的能量状态, 不会上爬 (upstep) 到岛的表面成为第二层原子, 而沉积在二维岛表面的原子则会迁移到边缘后直接下移 (downstep) 或通过嵌入的方式 (embedding) 成为岛的第一层原子[23]。由于 E_1 一般小于衬底温度提供的热能, 这使得第二层原子能够在热激发的帮助下下移到第一层使岛扩展; 而 E_i 一般大于衬底温度提供的热能, 因此第一层边缘原子的上爬运动是动力学禁止的。这就是热力学要求以 3D 生长模式的体系在动力学条件限制下却能够在初期形成二维岛状生长的原因。但是当二维岛的面积足够大达到临界覆盖度后, 沉积在岛上的原子在迁移过程中会频繁碰到其他金属原子而形核, 一旦第二层原子形成后, 这种由第二层向第一层的下移运动将会停止, 而这第二层原子的边缘却又提供了一个在能量上更有利的供第一层边缘的原子的上爬运动的途径, 如图 4.8 (b) 所示。在之后的沉积过程中, 岛的高度迅速增加 (thickening), 而面积增加却很缓慢, 如果温度足够高, 沉积速度足够慢, 岛的面积甚至有可能是减少的。

我们的实验结果符合这种理论分析, 低温能够抑制岛边缘原子的上爬运动机制, 而加速岛的扩展, 从而有利于岛的连接, 以致在更小的厚度下形成连续膜。而在高温下沉积的 Ag 膜的形貌类似荷叶上不浸润的水滴, 显然在小厚度下是不可能形成连续膜的。

4.3 Ag/ZnO Schottky 型紫外探测器的制备及其表征

4.3.1 ZnO 薄膜衬底

我们使用第三章介绍的高温氮化法生长 ZnO 薄膜, 得到了表面平整、结晶好的样品, 如图 4.9 为薄膜的表征。图 (a) (b) 分别为生长结束后在超高真空下原位拍摄的不同方向的 RHEED 衍射花样, 其对比度高, 线条细长锐利, 菊池线明显, 说明 ZnO 表面平整, 结晶性好; (c) 为 XRD-2 θ 扫描衍射曲线, 表明了样品的高度 c 取向性; (d) 为薄膜表面 AFM 扫描形貌图, 同样表明了表面的平整, 粗糙度低。样品的室温 Van der Pauw 方法 Hall 测试表明薄膜的载流子浓度约 $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, 迁移率为 $\sim 50 \text{cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ 。