

國立交通大學

材料科學與工程研究所

博士論文

脈衝雷射沉積非極性 A 面氧化鋅於 R 面藍寶石

基板之磊晶研究

-表面形貌、應變，以及結晶性之演變

A study of epitaxy of non-polar a-plane ZnO
formation on r-plane sapphire by pulsed laser
deposition

- Evolution of morphology, strain, and crystallinity

研究生：彭峻彥

指導教授：張 立 博士

中華民國 一百零一年 十二月

脈衝雷射沉積非極性 A 面氧化鋅於 R 面藍寶石基板之磊晶研究

- 表面形貌、應變，以及結晶性之演變

學生：彭峻彥

指導教授：張立 博士

國立交通大學材料科學與工程研究所

摘要

氧化鋅(ZnO)為寬直接能隙半導體，並且具有高達 60meV 的激子束縛能，為極具潛力的固態光源材料之一。然而，由於其纖鋅礦結構存在的自發極化場，致使一般沿著 C 面成長的磊晶薄膜會因為量子侷限史塔克效應(Quantum Confined Stark Effect, QCSE)而影響其光學性質，為了解決此 QCSE 效應，各種沿著非極性面磊晶成長的研究因而於近十年來備受重視。

本研究以脈衝雷射蒸鍍法(pulsed laser deposition, PLD)於 R 面藍寶石基板磊晶成長 A 面 ZnO，主要探討不同成長溫度沉積之 ZnO 薄膜形成的過程，並以臨場反射式高能電子繞射儀(reflection high-energy electron diffraction, RHEED)、原子力顯微鏡 atomic force microscope, AFM)、高解析 X 光繞射儀(high-resolution X-ray

diffractometry, HRXRD)以及穿透式電子顯微鏡(transmission electron microscope, TEM)對其成長演變的過程進行了完整的研究，並且明顯的觀察到溫度以及鋁摻雜對其磊晶行為的影響。不同成長模式所產生的結晶行為，包含錯配(misfit)補償機制、應力、以及界面結構，也都進行了系統性的分析。

成長溫度的影響方面，在初始成長階段，高溫沉積的 ZnO 呈現階梯狀表面形貌，而低溫沉積的 ZnO 則為島狀形貌為主；隨著厚度的增加，不論沉積溫度高低，其表面皆會演變為條紋狀表面形貌，且結晶性會隨著厚度增加而有所改善。

在晶格錯配度較大的 $[1\bar{1}00]_{\text{ZnO}}$ 方向上，高溫環境下沉積的 ZnO 傾向以平均間距 1.3-2.2 nm 的 a 型差排補償與基板間的錯配應力，而低溫製程環境下，TEM 晶格影像卻觀察到 ZnO 傾向生成平均間距為 2.8-3.5 nm 之錯配差排對。儘管此方向之錯配應力可藉由晶域式磊晶(domain matching epitaxy, DME)成長機制所生成的高密度錯配差排補償，但是低溫製程的 ZnO 仍存在著額外的殘留張應力，而高溫製程的 ZnO 則於表面尚未出現異向性時，存在著些微的殘留壓應力。

於晶格匹配度較小的 ZnO c 軸方向，不論 ZnO 是以高溫或低溫

沉積，其晶格皆因錯配應力的影響而存在殘留壓應變。然而，相較於高溫 ZnO 由於較少的差排以及較完美的界面接合所呈現的完全應變狀態，低溫 ZnO 有部份的錯配應力藉由較多的錯配差排以及較不完美的界面接合所補償。

而在降溫過程中，可以清楚看到 RHEED 圖型在降溫過程中存在著明顯的變化，此現象可能與薄膜與基板間的熱錯配有關，較快的降溫速率也的確對磊晶膜的結晶特性有影響，尤其在鋁摻雜 2% 的 ZnO 磊晶膜更是顯著。



A study of epitaxy of non-polar a-plane ZnO formation on r-plane sapphire by pulsed laser deposition

- Evolution of morphology, strain, and crystallinity

Student: Chun-Yen Peng

Advisor: Dr. Li Chang

Department of Materials Science and Engineering

National Chiao Tung University

Abstract

As a wide direct bandgap wurtzite semiconductor, zinc oxide (ZnO) is an attractive material for potential applications in optoelectronic devices. However, the built-in electrostatic field due to piezoelectric polarization in wurtzite structure makes the lower efficiency of carrier recombination which degrades the optical emitting properties. In order to avoid the so-called quantum confined Stark effect, nonpolar films without polarity along the growth direction is required. Hence, nonpolar ZnO film growth in a-plane and m-plane has been intensively studied in recent years.

A systematic study of pulse laser deposited (PLD) a-plane ZnO grown on r-plane sapphire at different temperature has been done by

using *in-situ* reflection high-energy electron diffraction (RHEED), atomic force microscopy (AFM), high-resolution x-ray diffraction (HRXRD) and transmission electron microscopy (TEM). The significant effects of growth temperature and Al-doping on the growth characteristics were observed. The misfit accommodation including strain evolution and interface structure at various growth stagehave been carefully characterized.

For initial growth in PLD, ZnO grown at 750°C (HT-ZnO) shows step morphology, while ZnO grown at 450°C (LT-ZnO) exhibits island growth mode. For thick films, both HT- and LT-ZnO surfaces develop into stripe morphology. The crystallinity is shown to be improved with film thickness for both HT-ZnO and LT-ZnO.

Along $[\bar{1}100]_{\text{ZnO}}$ of large lattice mismatch, TEM examination shows that *a*-type misfit dislocations are spaced in a distance of 1.3 - 2.2 nm on HT-ZnO/sapphire interface, whereas dislocation pairs in spacing of 2.8 - 3.5 nm are observed for the LT-ZnO/sapphire one. Also, tensile strains are present in LT-ZnO films in $[\bar{1}100]_{\text{ZnO}}$, but residual compressive strains are

observed for 10 nm and 50 nm HT-ZnO films.

For smaller lattice mismatch along ZnO c-axis direction, reciprocal space maps of XRD show that HT-ZnO is nearly fully strained without much relaxation and has a highly coherent interface with sapphire, in contrast with partial relaxation in LT-ZnO.

Finally, it is observed that the streaky RHEED patterns obtained at growth temperature may evolve to spotty RHEED patterns during cooling. It may be related with the thermal mismatch between ZnO and sapphire. High cooling rate can result in crystallinity deterioration, which is apparent for Al-doped ZnO epitaxial films.

1896

誌謝

真是何其幸運，讓我遇到這麼多的貴人

首先，要感謝研究所的恩師-張立教授，感謝您竭盡所能提供的資源，讓我可以盡情奔馳，徜徉在學術的大草原中樂此不疲，儘管我時常如脫韁野馬般不受控制，您仍總是帶著那含意深遠的笑容在那豐富之地等著我。要是沒有您給我的空間以及適時的提點與開導，我無法像現在這般帶著滿滿的收穫離開。

接著，要感謝朱英豪老師，朱老師那滿腦子的創意以及那堆稀奇古怪的結構，不僅滿足了我的玩性，更大大地拓展了我的視野，更別說若沒有您那台 Laser-MBE，我這篇論文還不知道要去哪才能生得出來。另外，感謝電物系周武清教授、中山張六文教授，以及成大劉全璞的耐心提點，雖然學生研究還有許多不周延不明瞭之處，但是藉由與各位老師們的討論，為學生的研究提供了許多不同的思路與想法，避免在胡同中打滾而不自知的窘境。

實驗室的電鏡達人岳翰學長，感謝您從碩士班開始就不辭辛勞的帶領著我學習 TEM，縱使當時您正為自己實驗忙的焦頭爛額，卻仍然撥空在那寒風刺骨的凌晨帶著我邁向"魔多"，這些點滴我這輩子會銘記在心。實驗室大保母致宇學長，每當我情緒混亂時，總是可以從與你的談話中尋找到穩定的力量。厚光、志坤學長，即便與你們的相處的時間不多，但是有幸在你們畢業前學習到你們研究生涯的精華點滴，或多或少對我也產生了不少的幫助。焱騰學長的製程經驗分享，以及美惠學姐的經驗傳承，也為我的研究奠定了許多的基礎。

尉霖，誤打誤撞從隔壁班→學長→同學的好夥伴、好同學，除了要感謝你 TEM 的協助外，不得不提，少了你在工六說書的日子，生活的確乏味了許多。即將從最美麗人妻進化為人母的欣怡，少了你皮拉提斯的督促，我的體重早已一去不復反了。珮吟三不五時的團購、炯朝的牛肉乾，也都是我研究生涯最佳的調味劑。此外，也感謝志盛在 FIB 以及 PLD 實驗上的協助與包容，實驗上也由於有你的參與討論，才可以激盪出更多的火花。小河馬、kiwi、棒棒，多虧了你們三不五時的陪伴，讓我不至於每次都在那空曠冷清的實驗室獨自與機器對話。也感謝坤安、議森、小安、子鈞、怡鎧、Hien、心如、小可憐等學弟妹在各種實驗室事務上的協助與幫忙，讓我最後階段可以心無旁騖的準備自己的實驗。維鈞除了在 PL 以及 Hall 方面的支援外，也衷心感謝你三不五時的會議訊息分享。

SMART LAB 的展其、智弘、文怡、恆睿、佩璣、德祥、永倫，除了感謝你們總是通融出完美的時段讓我進行實驗外，也非常開心能遇見你們，加入你們這個大家庭。NDL 的潔宜、依玲、宏旻、棟煥與瓊姿，感謝你們在機台方面的諸多通融與協助，讓我盡可能得到最大的自由度進行實驗。承佑以及光電所輝閔在光電性質上的協助與討論，除了得以幫我補足最後缺失的數據外，更是讓我對元件運作、設計上貧乏的知識得以有些許的進步。

沛杭，感謝妳這多年來不離不棄的陪伴與鼓勵，不論是沮喪時的打氣、開心時的慶祝，甚至是鴨子聽雷卻努力撐著聽我那些雞毛蒜皮的小發現，無法想像若少了你的陪伴，我現在會成為怎樣的一個怪叔叔。最後，感謝所有親人一路以來的扶植與鼓勵，並僅以此論文，獻給來不及看到它完成的爺爺-紫雲。

目錄

摘要.....	I
Abstract	IV
誌謝.....	VII
目錄.....	IX
圖目錄.....	XI
表目錄.....	XVI
第一章、 緒論	1
參考文獻.....	4
第二章、 文獻回顧	5
2.1 氧化鋅(Zinc oxide, ZnO)	5
2.1.1 相.....	5
2.1.2 結構	7
2.1.3 晶體結構缺陷	9
2.1.4 物理性質	16
2.2 磚晶成長.....	22
2.3 氧化鋅磚晶薄膜	28
參考文獻.....	38
第三章、 實驗方法	49
3.1 鍍膜原理及方法	49
3.1.1 脈衝雷射蒸鍍(Pulsed laser deposition, PLD)	49
3.1.2 基板處理	53
3.3 表面形貌分析	55
3.3.1 反射式高能電子繞射(Reflection high-energy electron diffraction , RHEED)	55
3.3.2 原子力顯微鏡(Atomic force microscopy, AFM)	58

3.4 晶體結構分析	62
3.4.1 高解析 X 光繞射儀器(High-resolution X-ray Diffraction, HRXRD)	62
3.4.2 穿透式電子顯微鏡(Transmission electron microscopy, TEM).....	69
3.5 物理特性分析	72
3.5.1 光激發光光譜(Photoluminescence , PL).....	72
3.5.2 霍爾量測(Hall measurement)	72
參考文獻.....	73
第四章、 氧化鋅磊晶薄膜	74
4.1 氧化鋅磊晶薄膜之成長演變	74
4.2 成核	77
4.3 磊晶成長.....	87
4.4 結晶異向性.....	93
4.5 晶格錯配.....	105
4.6 磊晶薄膜於冷卻過程之演變	115
4.7 總結	121
參考文獻.....	123
第五章、 鋁摻雜氧化鋅磊晶薄膜	126
5.1 磊晶成長.....	126
5.2 冷卻速率之影響	129
參考文獻.....	140
第六章、 總結與未來展望	142
6.1 總結	142
6.2 未來展望.....	144

圖目錄

圖 2-1 (a)閃鋅礦(ZB)、(b)纖鋅礦(WZ)與(c)岩鹽(RS)結構[2.6]。	6
圖 2-2 WZ-ZnO 結構示意圖。	7
圖 2-3 纖鋅礦結構中之基面疊差(BSFs)[2.24]。	13
圖 2-4 纖鋅礦結構中之棱柱面疊差(PSF)，(a) 棱柱面疊差之原子結構示意，(b) 棱柱面疊差伴隨 I_1 型基面疊差之示意[2.18]，(c) 棱柱面疊差伴隨 I_1 型基面疊差之 TEM 影像, [2.24]。	14
圖 2-5 纖鋅礦結構之(a)雙晶面[2.26]、(b)反轉晶界[2.27]與 (c)堆疊錯合界面[2.18]。	15
圖 2-6 (a)ZnO 之能帶結構[2.5] (b)纖鋅礦結構因晶場以及電子自旋而造成價帶分裂示意圖[2.39] (c)ZnO Γ 點之能帶示意圖。	18
圖 2-6 (a)Janotti 計算之缺陷能階[2.50]，(b)Erhart 計算之缺陷能階 .	20
圖 2-7 量子侷限史塔克效應(Quantum Confined Stark Effect, QCSE)。	21
圖 2-8 Scheelm 歸納之磊晶機制與成長行為示意圖[2.62]。	25
圖 2-9 螺旋式成長(spiral island growth)示意圖[2.66]。	26
圖 2-10 (a)成長模式與晶格錯配、過飽和度關係圖，(b)成長模式與過飽和度、成核臨界尺寸以及平台寬度關係圖[2.62]。	27
圖 2-10 藍寶石結構示意圖，綠色座標為菱方晶座標軸，藍色為擬立方晶座標軸，黑色為六方晶格座標軸；紅色面為其 R 面。	31
圖 2-11 藍寶石基板堆疊示意圖，(a)為沿著最密堆積面之俯視圖，(b)為沿著最密堆積方向之側視圖。	32
圖 2-12 ZnO 與藍寶石基板磊晶關係示意圖，(a) ZnOA 面基本週期結構，(b)藍寶石 R 面表面基本週期結構，(c)A 面 ZnO 側視圖，(d)R 面藍寶石側視圖。其中灰色為 Zn、藍色為 Al、紅色為 O。	34
圖 3-1Pascal Laser-MBE 系統示意圖。	51
圖 3-2 二極體雷射加熱系統示意圖。	52
圖 3-3 高壓反射高能電子繞射儀與脈衝雷射沉積系統示意圖[3.1]。	53

圖 3-4 基板經(a)丙酮、(b)真空、(c)超高真空熱脫附，(d)熱脫附後通入製程氧壓之表面，(e)基板於超高真空升溫過程之壓力變化。.....	55
圖 3-5 (a)反射高能電子繞射儀基本原理示意[3.3]，(b)反射高能電子繞射圖形與表面形貌關係圖[3.4]。	57
圖 3-6 反射高能電子繞射訊號強度與表面覆蓋度關係[3-5]。	57
圖 3-7 原子力顯微鏡基本原理示意圖[3.6]。	58
圖 3-8 原子力顯微影像因探針裂紋造成的偽像。	59
圖 3-9 (a)製程結束 24 小時內觀察之表面形貌，(b)製程結束放置一週後之檢測影像。	60
圖 3-10 (a)因電源干擾而造成的干擾紋路，(b)因電源干擾而易於誤判之干擾紋路。	61
圖 3-11 高解析 X 光繞射儀之試片基座自由度示意，X 為平行光源方向， ω 為光源與試片之入射角，z 為基座法向量， ϕ 為基座法向量之旋轉，Y 為與 X, Z 之垂直方向， χ 為沿著 X 軸之前後傾斜。	63
圖 3-12 X 光繞射原理示意圖，(a)繞射晶面平行於基座表面法向量，(b)繞射晶面與基座表面存在偏移角。	63
圖 3-13 高解析 X 光繞射儀常見之光學模組配置示意圖[Bruker]。 .	65
圖 3-14 (a)X 光光源聚焦器示意圖[Bruker]，(b)X 光聚焦器濾除背景雜訊原理示意圖。	66
圖 3-15 高品質單晶基板使用(a)狹縫，(b)單光分析器之倒空間訊號分佈圖。	68
圖 3-16 六方晶之完整差排與主要低指數晶面乘積[3.8]。	70
圖 4-1 ZnO 沉積於 R 面藍寶石基板之主要演變示意圖。隨著 ZnO 之沉積，RHEED 圖形會從基板演變成點狀繞射圖形，再逐漸演變成線狀(此 RHEED 圖形為 450°C 沉積之 ZnO 磚晶)。	75
圖 4-2 1200- pulse ZnO 於不同沉積溫度之(a)薄膜厚度、(b)沉積速率、(c)表面粗糙度。	76
圖 4-3 ZnO 於 750°C 與 450°C 成長初期之 RHEED 圖像演變。	77
圖 4-4 100-pulse ZnO 沉積於藍寶石基板，降溫前後之影像可看到明顯之區別。	78

圖 4-5 AFM 影像。(a)25 pulses、(b)50 pulses、(c)100 pulses、(d)200 pulses 之 ZnO 於 750°C 沉積於藍寶石基板之表面形貌，(e)25 pulses、(f)50 pulses 及(g)100 pulse 之 ZnO 於 450°C 沉積於藍寶石基板之表面形貌。	80
圖 4-6 (a)基板、(b)50-pulse HT-ZnO、(c)200-pulse HT-ZnO、(d)25-pulse LT-ZnO、(e)100-pulse LT-ZnO 之 AFM 表面形貌以及沿著// c_{ZnO} 與 $\perp c_{\text{ZnO}}$ 方向之 RHEED 圖形。Section (a)、(b)、(d)分別為(a)、(b)與(d)圖中黑、藍、綠線範圍之截面高度曲線。	82
圖 4-7 成核總能量與成核驅動力、核種表面能以及核種尺寸示意圖。	84
圖 4-8 脈衝雷射沉積過程，雷射脈衝、沉積行為以及過飽和度變化示意圖。	85
圖 4-9 ZnO 磚晶薄膜演變過程示意圖，不論沉積溫度，ZnO 皆會從點狀繞射訊號演變為線條狀繞射訊號。	89
圖 4-10 (a)4000-pulse HT-ZnO、(b)12000-pulse HT-ZnO、(c)32400-pulse HT-ZnO、(d)>1000-pulse LT-ZnO 與(e)21000 LT-ZnO 之 AFM 表面形貌以及 RHEED 圖形。	92
圖 4-11 (a)50nm HT-與 LT-ZnO 沉積於藍寶石基板之 $2\theta-\omega$ 圖(b)A 面 ZnO 之 M 面 $\{10\bar{1}0\}$ 與 R 藍寶石之 $\{1\bar{1}23\}$ ϕ -scan 圖譜，(c)50 nm HT-ZnO 之 RCs，(d)50 nm LT-ZnO 之 XRCs。	96
圖 4-12 ZnO (a) $\perp c$ 與(b)// c 方向 XRCs 半高寬與 ZnO 膜厚關係圖。 97	
圖 4-13 ZnO 磚晶膜(a) $\perp c$ 、(b)// c 方向殘留錯配度與厚度之關係。..98	
圖 4-14 (a)ZnO 與(b)藍寶石基板沿著不同試片位置之 XRCs, 0 代表，試片中心位置，1-4 則是偏離中心，1-4 mm 間距(c)整理(a)與(b)之偏移值與位置關係圖，(d)薄膜與基板彎曲示意圖。	101
圖 4-15 (a)薄膜張應力生成機制示意圖[4.17]，(b)製程溫度或沉積物融點對薄膜張應力影響示意圖[4.18]。	102
圖 4-16 薄膜壓應力生成機制示意圖，圖中 μ_s 與 μ_{gb} 分別為表面與晶界之化學勢，灰色區域為具有過量原子填入之區域， σ 為此灰色區域所產生的壓應力[4.19]。	103

圖 4-17 HR-TEM(a)、(c)、(e)高溫與(b)、(d)、(f)LT-ZnO/基板沿著 ZnO c 軸方向之(a)、(b)界面晶格影像，(c)、(d)反傳利葉影像以及(e)、(f)錯配差排布格迴路(如紅點所示)。	105
圖 4-18 HRTEM 影像(a)、(c)HT-與(b)、(d)LT-ZnO/藍寶石界面沿著 m 軸觀察之(a)、(b)界面晶格以及(c)、(d)反傳立葉影像。	108
圖 4-19 (a)LT-ZnO/sapphire、(b)HT-ZnO/sapphire、(c)HT-ZnO/LT-ZnO buffer/sapphire、(d)LT-ZnO/HT-ZnO buffer/sapphire 之 $(\bar{1}\bar{2}2)_{ZnO}$ (綠色)與 $(30\bar{3}0)_{sapphire}$ (紅色)RSM 圖。	111
圖 4-21 非極性纖鋅礦結構 C 軸方向，以部份差排為錯配差排之錯配補償機制[4.20]。	115
圖 4-22 ZnO 磚晶薄膜從 750°C 冷卻至室溫過程觀察到之 RHEED 變化。	116
圖 4-23 A 面 ZnO 磚晶與 R 面藍寶石，於 750°C 降至室溫之(a) $\perp c_{ZnO}$ 與(b) $\parallel c_{ZnO}$ 方向熱應變曲線。	117
圖 4-24 ZnO 磚晶膜以(a)30°C/min 以及(b)> 100°C/min 降溫之表面形貌，(c)為(b)之局部放大 3D 視角圖。	119
圖 4-25ZnO 磚晶膜以(a)30°C/min 以及(b)> 100°C/min 降溫之 PL 光譜。	120
圖 5-1 ZnO:Al 沉積於平坦之 ZnO:Co 緩衝層之 RHEED 演變過程。	128
圖 5-2 粗糙 ZnO:Al 之 AFM 表面影像。	129
圖 5-3 ZnO:Al 成長於藍寶石基板之之 XRD (a) $2\theta-\omega$ 與(b) ϕ -scan 圖。	129
圖 5-4 200nm ZnO:Al 磚晶膜以(a)、(d)30°C/min 以及(b)、(e)> 100°C/min 降溫之(a)、(b)AFM 表面形貌以及(d)、(e)XRCs，(c)為(b)之局部 3D 形貌。	130
圖 5-5 (a)、(c)、(d)200 nm ZnO:Al、(b)、(e)200nmZnO 以>100°C/min 降溫之(a)、(b) $(\bar{1}\bar{2}0)_{ZnO}$ 、 $(20\bar{2}4)_{sapphire}$ 全域 RSM(c)、(e) $(\bar{1}\bar{2}2)_{ZnO}$ RSM，	

(d) $(20\bar{2}4)_{\text{sapphire}}$ RSM 133

圖 5-6 $>100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降溫之 400nm ZnO:Al/R 面藍寶石沿著 $[1\bar{1}00]_{\text{ZnOAl}}$ 觀察之(a)XTEM BF 影像、(b)表層薄膜、(c)整體薄膜/界面以及(d)界面擇區繞射圖 136

圖 5-7 $>100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降溫之 400nm ZnO:Al/R 面藍寶石沿著近 $[1\bar{1}00]_{\text{ZnOAl}}$ 觀察之(a) $g_{\text{ZnOAl}} = 11\bar{2}0$ 以及(b) $g_{\text{ZnOAl}} = 0002$ 之雙束暗視野 $\mathbf{g}-3\mathbf{g}$ 影像，(c)為對應某一斜紋之晶格影像。 137

圖 5-8 200nm ZnO:Al 於 (a) $< 10^{-6}$ torr、(b) > 1 torr 氧分壓環境以 $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降溫之 $(11\bar{2}0)_{\text{ZnO}}$ 、 $(20\bar{2}4)_{\text{sapphire}}$ RSM 138

表目錄

表 2-1 ZnO 結構中可能存在的差排列表.....	10
表 2-3 常見之 ZnO 摻雜物以及摻雜能階 [2.31].....	17
表 2-2 氧化鎂鋅以及氧化鋯鋅之固溶上限以及能隙調變範圍[2.44]	19
表 4-1 HT-與 LT-ZnO 於不同厚度之三軸向晶格常數量測值.....	97



第一章、 緒論

氧化鋅(ZnO)於電學[1.1]、光學[1.2]領域的相關研究，可追溯自1920年代，然而，直至近十年，因為固態光源、透明導電、透明電晶體研究的興起，ZnO於半導體領域的相關研究才又開始受到重視[1.3]。

ZnO為II-VI族纖鋅礦半導體(wurtzite semiconductor)，具有~3.374eV的寬直接能隙，藉由摻雜In、Ga、Al、B等元素，可維持著可見光透明透明的特性下，有效控制其電性；其電阻率可降低到 $2 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ ，並具有高達~100cm²/Vs之載子遷移率[1.4, 1.5]，這些原因使ZnO成為極具潛力的透明導電薄膜、透明電晶體材料之一。

另一方面，ZnO其結構、晶格參數、以及能隙大小皆與目前最主要的藍光發光二極體材料-氮化鎗(GaN)相似，然而，ZnO卻有著高達~60meV的激子束縛能(exciton binding energy)；由於室溫的熱擾動能(thermal energy)大約為25.9meV，而氮化鎗(GaN)的激子束縛能恰巧就是~25meV，ZnO高達60meV的激子束縛能，使其較GaN更具備作為穩定、高效能固態發光材料的優勢。

值得注意的是，由於纖鋅礦結構於c軸方向不具備反轉中心

(inversion center)，其電荷分佈的不對稱致使其存在極性沿著 c 軸方向，然而，由於目前主流 LED 元件大多是沿著 c 軸方向成長，此極性產生的內建電場將造成能帶的傾斜，如圖 1-1(a)所示，將因量子侷限史塔克效應(Quantum Confined Stark Effect, QCSE)而影響發光特性，為了降低此內建電場對元件的影響，各種沿著非極性方向成長的相關研究也開始受到注目。ZnO 的自發極化量(-0.057 C/m^2)大約是氮化鎵(-0.022 C/m^2)的兩倍，故非極性磊晶在固態光源應用的議題上，非極性 ZnO 顯得更為重要。

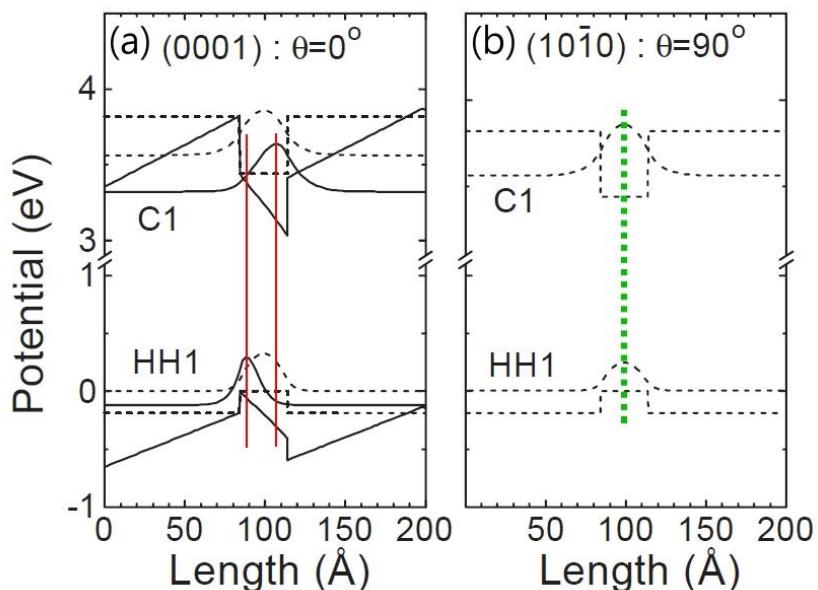


圖 1-1 (a)極性面 AlGaN/GaN 量子井結構之能帶、載子分佈圖，其中虛線的部份為未受自發電場影響之能帶與載子分佈，(b)非極性面 AlGaN/GaN 量子井結構之能帶、載子分佈[1.6]。

然而，光電元件其發光特性對薄膜內之缺陷、應力等影響極其敏感，由於非極性磊晶薄膜其成長機制、應力釋放機制等相關研究都還十分缺乏，致使目前高效能非極性元件仍無法實現；本研究藉由脈衝雷射蒸鍍系統(PLD)搭配臨場反射式高能電子繞射儀(*in-situ* RHEED)控制成長階段，搭配原子力顯微鏡(AFM)、高解析 X 光繞射儀(HRXRD)、穿透式電子顯微鏡(TEM)等方式，研究 ZnO 於 R 面藍寶石(sapphire)基板上成核、成長等不同階段的結構、應力特性，期望藉由瞭解非極性 ZnO 之成長行為，可以提供後續改良製程之基礎資訊，並獲得高品質非極性磊晶。

本論文將於第二章針對 ZnO 之結構、物理性質，以及磊晶成長行為進行簡單的介紹，並於第三章敘述本研究所使用的製程、分析技術。第四章將探討製程溫度對非極性氧化鋅磊晶成核、成長，以及應力釋放機制之影響，並會簡單討論不同冷卻速率對結晶品質產生的差異。第五章針對鋁摻雜氧化鋅(ZnO:Al)之磊晶行為進行探討，並且將報告降溫速率對 ZnO:Al 所產生的額外影響。最後將於第六章針對本論文進行總結，並討論未來仍值得注意的議題。

參考文獻

- [1.1] G. Heiland, E. Mollwo, Electronic Processes in Zinc Oxide, Solid State Physics, 8, 191 (1959).
- [1.2] R. B. Lal and G. M. Arnett, Effect of Ultra-violet Irradiation on the Electrical Conductivity of Zinc Oxide Single Crystals, Nature, 208, 1305 (1965).
- [1.3] K. Nomura, H. Ohta, K. Ueda, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, Thin-Film Transistor Fabricated in Single-Crystalline Transparent Oxide Semiconductor, Science, 300, 1269 (2003).
- [1.4] K. Ellmer, Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide: relation between the sputtering parameters and the electronic properties, J. Phys. D, 33, R17 (2000).
- [1.5] K. Ellmer, Resistivity of polycrystalline zinc oxide films: current status and physical limit, J. Phys. D, 34, 3097 (2001).
- [1.6] S.-K. Park, Crystal Orientation Effects on Electronic Properties of Wurtzite GaN/AlGaN Quantum Wells with Spontaneous and Piezoelectric Polarization, Jpn. J. Appl. Phys., 39, 3478 (2000)

1896

第二章、文獻回顧

本章針對 ZnO 之基本性質以及磊晶成長行為進行簡單的介紹，包含 ZnO 的相、結構，以及其晶體缺陷、電性質以及光學性質；另外，基本的磊晶成長行為，以及 ZnO 常用的磊晶基板及其磊晶關係，也都將於本章進行介紹。

2.1 氧化鋅(Zinc oxide, ZnO)

2.1.1 相

ZnO 具有閃鋅礦(Zincblende, B3, $F\bar{4}3m$)、纖鋅礦(Wurtzite, B4, $P6_3mc$)、與岩鹽(Rocksalt, B1, $Fm\bar{3}m$)三種結構，如圖 2-1 所示，其中又以纖鋅礦氧化鋅(WZ-ZnO)最為常見。

三種結構中，ZB-ZnO 與 WZ-ZnO 配位數皆為 4，主要差異在於其原子堆疊方式的不同。如圖 2-1 所示，ZB-ZnO 為 AaBbCcAa...的堆疊方式，而 WZ-ZnO 為 AaBbAa...的堆疊方式，此兩種結構之能量相近，亦有著相似的物理性質[2.1]，然而一般環境下，ZnO 主要皆以 WZ-ZnO 的結構存在，僅在缺陷，或特定異質磊晶介面有發現 ZB-ZnO；當配位數提升到 6，ZnO 則轉化為 RS 結構，由於配位數的提昇，RS-ZnO 有著更小的體積，故當環境壓力提高，WZ-ZnO 將會相變化

為 RS-ZnO，藉此降低整體能量，由過去實驗以及理論計算之預測，纖鋅礦 ZnO(B4)-岩鹽 ZnO(B1)的相變化壓力大約在 6-8 GPa[2.1 – 2.5]。除了上述的三種結構外，配位數為 8 的氯化銫(CsCl, B2, $Fm\bar{3}m$)結構 ZnO 儘管從未被發現過，但是亦被預期可能會在極高壓(>243 GPa)的環境下出現 $B1 \rightarrow B2$ 相變化[2.4, 2.5]。

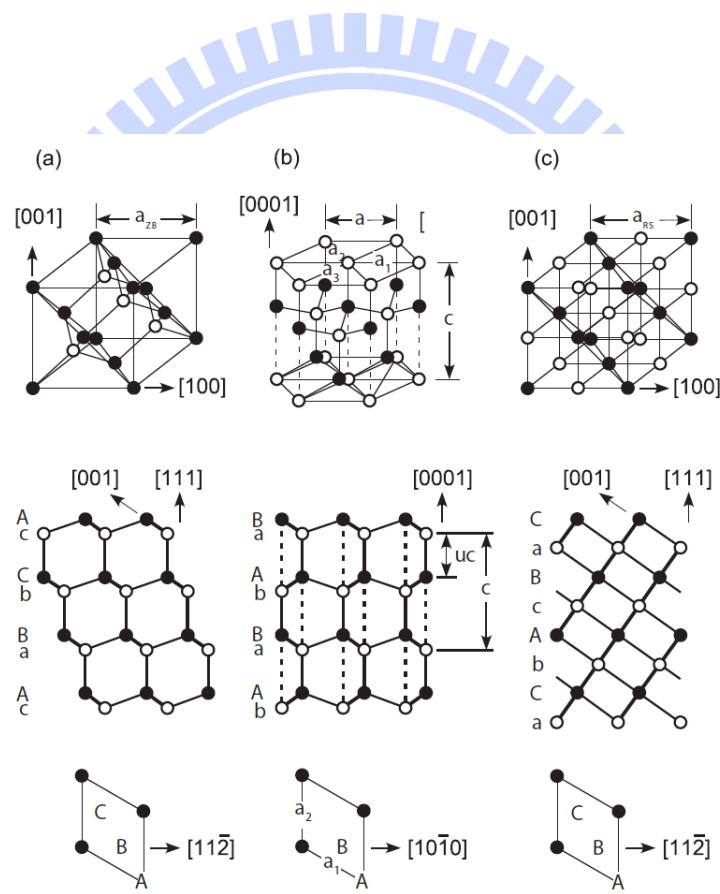


圖 2-1 (a)閃鋅礦(ZB)、(b)纖鋅礦(WZ)與(c)岩鹽(RS)結構[2.6]。

2.1.2 結構

WZ-ZnO 之空間群為 $P6_3mc$ ，其晶格參數 a 與 c 為 $3.25 \pm 0.005\text{\AA}$ 與 $5.209 \pm 0.005\text{\AA}$ [2.7 – 2.12]，Zn 與 O 原子於其六方晶格 x, y, z 中的位罝為 $1/3, 2/3, 0$ 與 $1/3, 2/3, u$ ，其 u (internal parameter) 為 Zn 與 O 原子於 c 軸方向的相對間隔(如圖 2-2 所示)，WZ-ZnO 的 u 大約為 0.3817[2.10]，由於 WZ-ZnO 之 c/a 大約為 1.6，當 u 偏離 0.3798，即會導致 Zn-O 四面體沿著 c 軸產生變形，進而導致極性。WZ-ZnO 之極性大約為 $-0.057 \sim -0.05 \text{ C/m}^2$ [2.13, 2.14]。

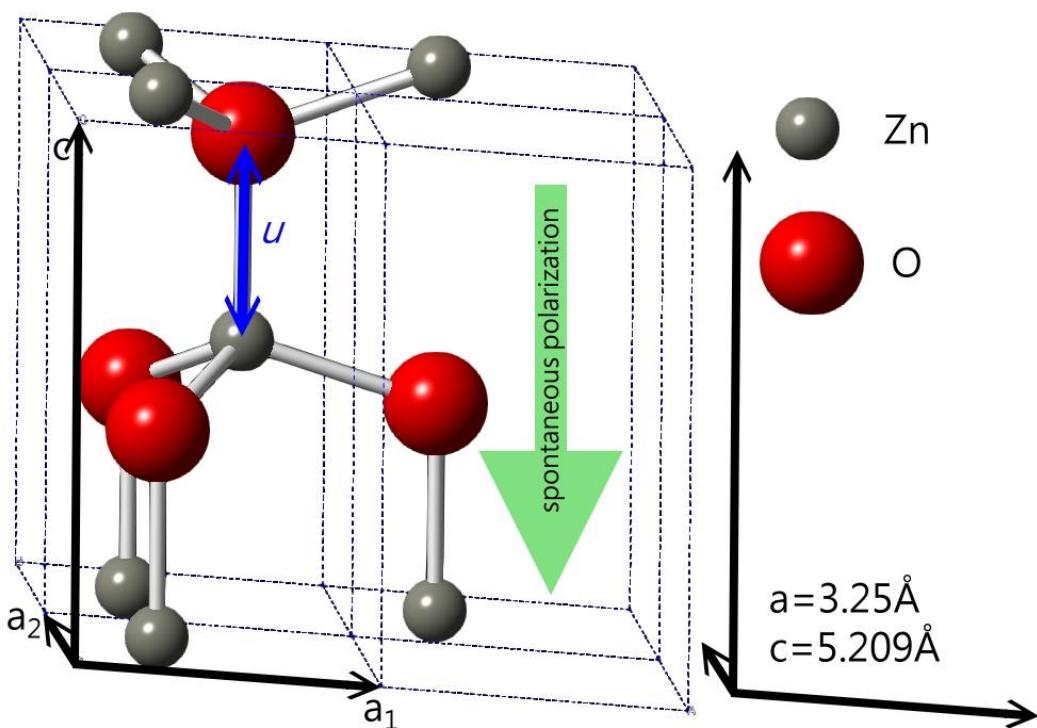


圖 2-2 WZ-ZnO 結構示意圖。

由於 WZ-ZnO 結構的非等方性，致使其各種性質亦存在著異向性，其 a 與 c 方向之熱應變隨著溫度(K)的關係式分別為[2.15]

a -axis

$$\Delta L/L_0 = -0.125 + 2.979 \times 10^{-4}T + 4.648 \times 10^{-7}T^2 - 9.453 \times 10^{-11}T^3,$$

c -axis

$$\Delta L/L_0 = -0.612 + 7.495 \times 10^{-5}T + 5.207 \times 10^{-7}T^2 - 2.155 \times 10^{-10}T^3,$$

若考慮本研究主要之製程的溫度範圍，於 25°C 至 750°C 之線性熱膨脹係數於 a 與 c 方向分別為 $4.54 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ 與 $7.57 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ ，此異向性在一般沿著 c 方向的磊晶成長並無特殊影響，然而，在非極性磊晶成長的結構中，此 a/c 方向的異向性就成為了需要關注的議題之一。

2.1.3 晶體結構缺陷

本節針對 WZ-ZnO 常見的晶體缺陷進行簡單介紹，包含常見的差排、疊差，以及其他可能於非極性氧化鋅存在的面缺陷。

2.1.3.1 線缺陷

磊晶成長的過程中，往往會因為晶格匹配、熱性質、表面能等的變化與差異，而存在不同的應力，此應力釋放的機制中，差排扮演著主要的角色之一。然而，差排對磊晶材料的光、電性質存在著顯著的影響。大多數差排的布格向量(Burgers vector, \mathbf{b})皆為其最密方向，並且可以沿著最密堆積面進行滑移。然而纖鋅礦為六方晶系統，不若一般立方晶具有高晶體對稱性，故除了最密堆積面與最密堆積方向所形成的滑移系統外，尚須考慮其他能量較高的滑移系統，於 WZ-ZnO 可能存在的滑移系統整理於表 2-1。[2.16, 2.17]

其中，布格向量(Burgers vectors, \mathbf{b})為 $\frac{1}{3}<1\bar{1}20>$ 的 a 型差排(a-type)有著最小的位移向量(3.25\AA)，為纖鋅礦結構中最常見的差排；另外，布格向量 \mathbf{b} 為 $<0001>$ 的 c 型差排，與同時具有 $\mathbf{a}+\mathbf{c}$ 分量，布格向量 \mathbf{b} 為 $\frac{1}{3}<1\bar{1}23>$ 的混合式式差排，亦常於一般極性面磊晶的纖鋅礦半導體中發現到；沿著 m 方向 $<\bar{1}100>$ 的差排，由於其易於分裂為兩個 a 型

差排，故較少於六方晶結構中發現。

表 2-1 ZnO 結構中可能存在的差排列表

#	Burgers vector \vec{b}	$ \vec{b} $	差排線方向 \vec{l}	$\angle \vec{l} \vec{b}$	Slip plane
1	$\frac{1}{3}<1\bar{1}\bar{2}0>$	3.25 Å	$<1\bar{1}\bar{2}0>$	0°	---
2	$<0001>$	5.205 Å	$<0001>$	0°	
3	$\frac{1}{3}<\bar{1}2\bar{1}0>$	3.25 Å	$<\bar{2}110>$	60°	{0001}
4			$<\bar{1}100>$	30°	
5			$<\bar{1}010>$	90°	
6	$\frac{1}{3}<1\bar{1}\bar{2}0>$	3.25 Å	$<0001>$	90°	{1\bar{1}00}
7			$<1\bar{1}23>$	58.04°	
8	$<0001>$	5.205 Å	$<1\bar{1}\bar{2}0>$	90°	
9			$<1\bar{1}23>$	31.96°	
10	$\frac{1}{3}<1\bar{1}\bar{2}3>$	6.136 Å	$<0001>$	31.96°	
11			$<1\bar{1}23>$	63.93°	
12			$<1\bar{1}\bar{2}0>$	58.04°	
13	$\frac{1}{3}<\bar{2}110>$	3.25 Å	$<\bar{1}01\bar{1}>$	50.53°	{01\bar{1}\bar{1}}
14			$<\bar{1}\bar{1}23>$	74.65°	
15	$\frac{1}{3}<1\bar{1}\bar{2}3>$	6.136 Å	$<\bar{1}01\bar{1}>$	24.12°	
16			$<2\bar{1}\bar{1}0>$	74.65°	
17			$<\bar{1}2\bar{1}3>$	30.7°	
18			$<\bar{1}\bar{1}01>$	54.82°	
19	$<0001>$	5.205 Å	$<\bar{1}100>$	90°	{11\bar{2}0}
20			$<\bar{1}\bar{1}01>$	47.22°	
21	$<\bar{1}100>$	5.629 Å	$<0001>$	90°	
22			$<\bar{1}\bar{1}00>$	42.78°	
23	$\frac{1}{3}<1\bar{1}\bar{2}3>$	6.136 Å	$<\bar{1}\bar{1}00>$	90°	{11\bar{2}2}

2.1.3.2 面缺陷

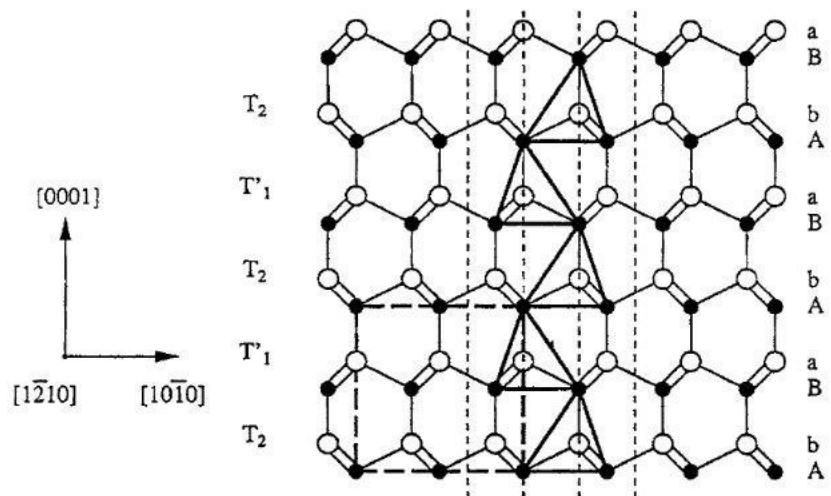
疊差為 WZ-ZnO 結構中常出現的面結構缺陷之一，對於纖鋅礦結構來說，由於疊差面的不同，主要分為基面疊差(basal plane stacking fault, BSF)與棱柱面疊差(prismatic stacking fault, PSF)兩種，其中又以{0001}面的 BSF 最為常見。

BSF 分為 Intrinsic 與 Extrinsic 兩大類，其結構排列如圖 2-3 所示。以一完美的纖鋅礦結構而言，其堆疊方式為 2H 的 AaBbAaBbAaBb，而 I₁ 型疊差為 AaBbAaCcAaCc，其存在一個 $\frac{1}{6}<2\bar{0}23>$ 的位移向量，此位移向量為一個 $\frac{1}{3}<10\bar{1}0>$ 蕭克利部份差排(Shockley partial dislocation)與一個 $\frac{1}{2}<0001>$ 法蘭克部份差排(Frank partial dislocation)的總和，而 I₂ 型疊差與 E 型疊差的排列則為 AaBbAaCcBbCc 與 AaBbAaCcBbAa，分別具有一個 $\frac{1}{3}<10\bar{1}0>$ 位移向量與一個 $\frac{1}{2}<0001>$ 位移向量。這幾種疊差中，I₁ 型疊差具有最低的能量，為纖鋅礦結構中最常見的疊差[2.18, 2.19]。

BSF 常在磊晶初期產生，然而，由於極性面與非極性面的磊晶成長方向不同，導致極性面與非極性面磊晶中的 BSF 密度存在著相當大的差異。在極性面磊晶成長中，由於其成長方向垂直於 BSF(平行

BSF 法向量)，大多數的 BSF 會在成長過程中交互作用，而形成布格向量為 $\frac{1}{3}<1\bar{1}23>$ 的貫穿差排向上延伸[2.20]。但是對非極性面的磊晶薄膜，由於其磊晶成長方向與 BSF 平行，BSF 將可於後續的成長過程繼續向上延伸，故 BSF 於非極性磊晶薄膜中往往具有 $10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 以上的密度[2.21 – 2.23]，並不易於藉由磊晶成長的過程對其進行抑制，致使 BSF 為非極性磊晶薄膜重要的議題之一。





Wurtzite structure

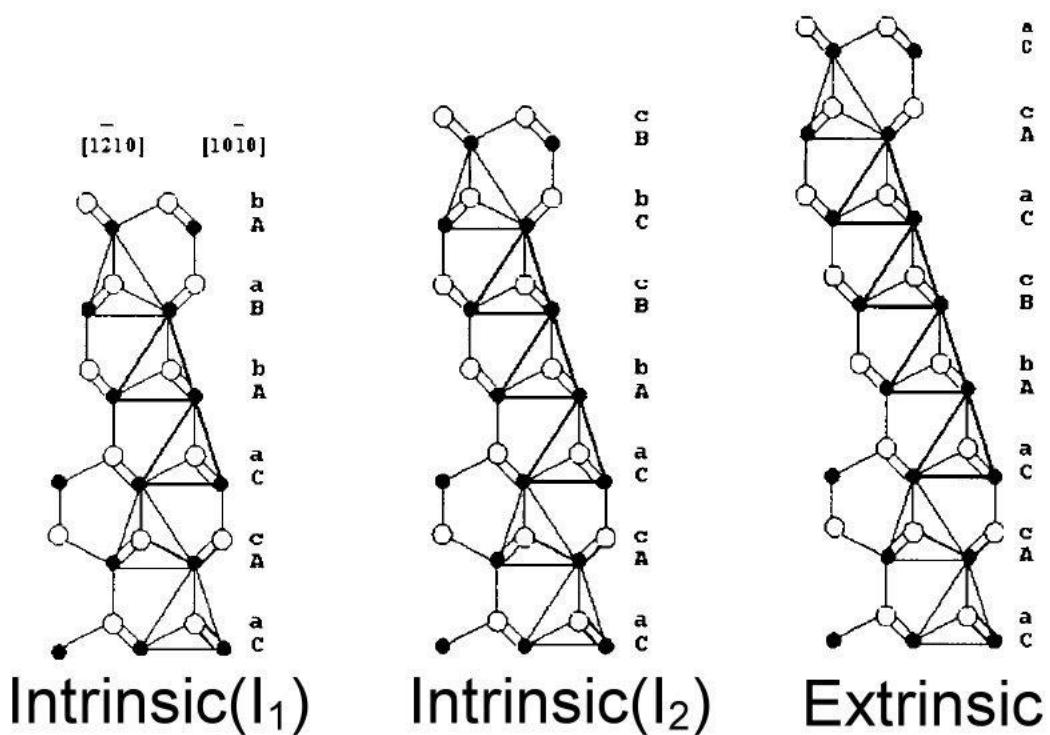


圖 2-3 纖鋅礦結構中之基面疊差(BSFs)[2.24]。

在沿著 $\{11\bar{2}0\}$ 的棱柱面方面，棱柱面疊差(Prismatic stacking fault, PSF)則具有 $\frac{1}{2}<10\bar{1}1>$ 位移向量，[2.25]，其界面原子排列如圖 2-4(a)所示，由於此種疊差面能量較高，其往往會分解成兩個 I_1 型基面疊差，如圖 2-4(b-c)所示，

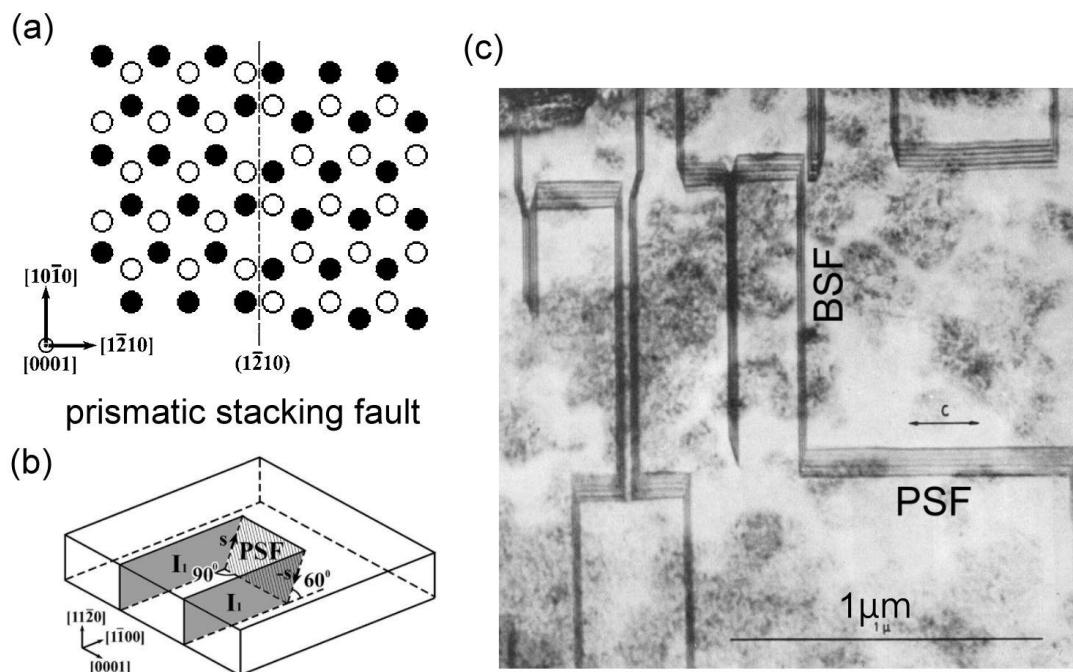


圖 2-4 纖鋅礦結構中之棱柱面疊差(PSF)，(a) 棱柱面疊差之原子結構示意，(b) 棱柱面疊差伴隨 I_1 型基面疊差之示意[2.18]，(c) 棱柱面疊差伴隨 I_1 型基面疊差之 TEM 影像，[2.24]。

除了疊差外，雙晶(twin boundary)[2.26]、反轉晶界(inversion domain boundary, IDB*)[2-27]以及堆疊錯合界面(stacking mismatch

boundary, SMB)[2.18, 2.24]亦為可能存在的幾種面缺陷。

其中雙晶面為 R 面($\bar{1}\bar{1}02$)，沿著 R 面兩側，晶體如圖 2-5(a)所示成鏡射關係，而反轉晶界則常見於 M 面($\bar{1}\bar{1}00$)，其反轉晶界兩側如圖 2-5(b)所示，呈現極性相反之關係，為了降低能量，其反轉晶面兩側大約有 $\frac{1}{8}c$ 的位移量。而堆疊錯合界面與棱柱面疊差相同，存在於 A 面($1\bar{1}\bar{2}0$)，但是其具有 $\frac{1}{6}[20\bar{2}3]$ 之位移向量(如圖 2-5(c)所示)，由於其不會終止於晶體內部，故與棱柱面疊差相同，會伴隨著基面疊差存在。這幾種界面亦可於非極性磊晶膜中發現，尤其是當磊晶膜存在多個生長方向時將更容易產生[2-28]。

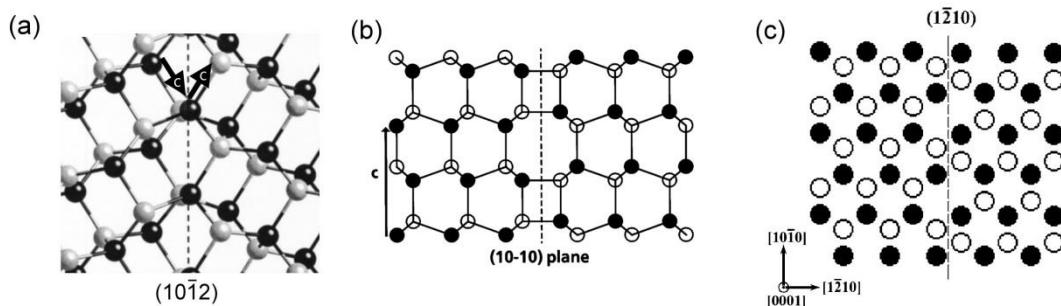


圖 2-5 纖鋅礦結構之(a)雙晶面[2.26]、(b)反轉晶界[2.27]與 (c)堆疊錯合界面[2.18]。

2.1.4 物理性質

ZnO 為寬直接能隙半導體，本章節將針對其能帶結構、點缺陷以及其光、電性質進行介紹

2.1.4.1 氧化鋅之電性

受惠於 ZnO 的寬能隙，ZnO 除了可應用於高溫、高功率元件外，更因有著透明的優勢，在透明電晶體、透明電極與透明導電薄膜等具有極大的潛力。由於 ZnO 內部本質缺陷(native defects)的存在，未摻雜本質 ZnO 為 n-type，其本質載子濃度大約為 $10^{16} - 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ，載子遷移率大約為 $130 - 300 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [2.29, 2.30]。然而，由於本質缺陷所形成之載子並不穩定，易隨著製程、環境等因素產生影響，故 n-type ZnO 仍需藉由摻雜 Al、Ga、In 等元素，以進一步有效控制並得到穩定的電子；此外，若藉由摻雜氮、磷、鋰等元素，亦可增加其電洞濃度，常見的施體與受體整理於表 2-3 所示。

表 2-3 常見之 ZnO 摻雜物以及摻雜能階 [2.31]

	Element	$E_{CB}-E(meV)$		Element	$E-E_{VB}(meV)$
donor	Al_{Zn}	53 ~ 65	acceptor	No	110
	Ga_{Zn}	54.5		Po	
	In_{Zn}	63.2		As_{Zn}	
	V_o	300		Cu_{Zn}	190 ~ 380
	Zn_i	46		Li_{Zn}	800
	H_i	37/46		Na_{Zn}	110
	Li_i			Ag_{Zn}/Ag_i	200
	Cr_{Zn}				
	B_{Zn}				

E_{CB} : 導帶(conduction band, CB) E_{VB} : 價帶(valence band, VB)

然而，由於 ZnO 為離子晶體，摻雜將除了會影響其費米能階外，更會進一步顯著的影響其缺陷生成能(defect formation enthalpy)，進而改變其本質缺陷的濃度，而產生自我補償效應[2.32 – 2.34]，對於 n-type 摻雜而言，限制其摻雜濃度的補償缺陷主要為鋅空缺(V_{Zn})，而限制 p-type 摻雜的缺陷則為氧空缺(V_o)，最極端的例子，甚至可能發生預期摻雜的載子沒有提高，反而使補償的載子濃度提高[2.35, 2.36]。由於自我補償效應的存在，以摻雜 Al、Ga 或 In 等元素為基礎的透明氧化鋅導電薄膜因而極易受到包含氯氣、水氣等環境因素而影響其性能[2.37]，而 p-type 更易於因為 ZnO 結構中存在的缺陷而使其失效，僅有少數團隊曾藉由高匹配度基板製備出可有效發光的 p-i-n 氧化鋅結構[2.38]。

2.1.4.2 ZnO 之光學性質

ZnO 的光學性質方面，其能帶結構如圖 2-6(a)所示，為直接能隙，由於晶場(crystal field)與電子自旋造成其價帶的分裂(如圖 2-6(b))，使其出現三種自由激子躍遷行為(free-exciton)，分別為對應到 FX_A , FX_B 與 FX_C 示意於圖 2-5(c)。

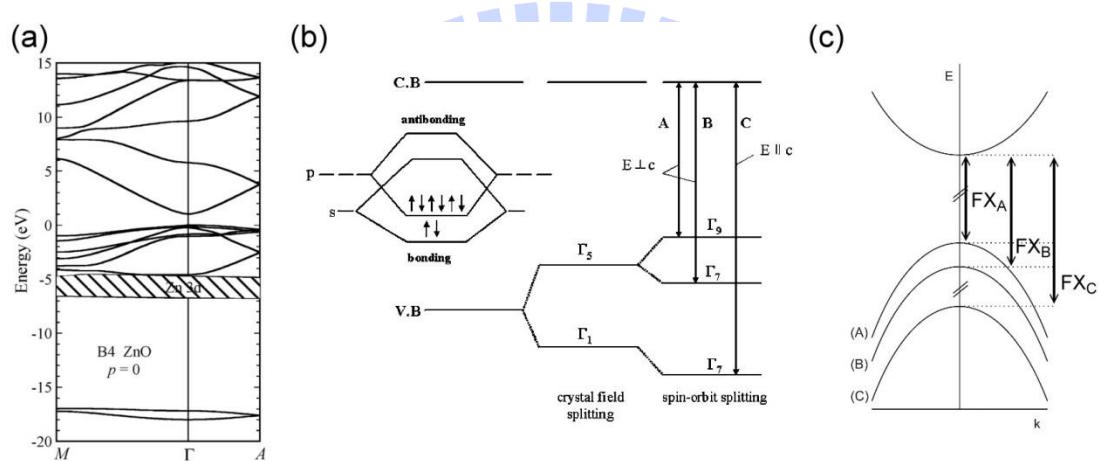


圖 2-6 (a)ZnO 之能帶結構[2.5] (b)纖鋅礦結構因晶場以及電子自旋而造成價帶分裂示意圖[2.39] (c)ZnO Γ 點之能帶示意圖。

其能隙大小(energy gap, E_g)為 3.37 eV (FX_A)，若藉由控制氧化鋅(ZnO)與氧化鎂(MgO)、氧化鎘(CdO)的組成比例，其能隙可調變從 4.0 eV 至 2.9 eV，其摻雜比例、摻雜上限與能隙的關係約略如表 2-2 所示。
[2.40 – 2.43]

表 2-2 氧化鎂鋅以及氧化鎘鋅之固溶上限以及能隙調變範圍[2.44]

	$Zn_{(1-x)}Mg_xO$	$Zn_{(1-x)}Cd_xO$
E_g range (eV)	3.37-4	2.9-3.37
X_{max}	43%	70%
E_g (eV)	$3.37+2.51x$	$3.29-4.4x+5.93x^2$

然而，自由電子與自由電洞所形成的自由激子複合，在 ZnO 中並不顯著，實際上，中性施體與自由電洞的複合發光過程(neutral donor bound excitons, D^0X)才是 ZnO 材料中，載子複合發光的主要機制。此施體能階普遍認為與成長過程以及環境中存在的氫相關[2.45, 2.46]，藉由此機制複合的光子能量大約為 3.36eV。此外自由電洞與中性受體的複合發光(free electron-to-neutral acceptor, eA^0)亦常被發現，其光子能量大約為 3.31eV，與 ZnO 中的疊差有關[2.47 – 2.49]。

除了上述常見的近能隙(near band edge)發光外，由於點缺陷所形成的深層能階(deep level)發光，亦時常被發現。Janotti 與 Erhart 等人以第一原理分別計算了幾種常見的鋅/氧缺陷所形成的缺陷能階如圖 2-6(a), 2-6(b)所示[2.50 – 2.52]，然而，由於實際材料中可能存在的缺陷行為比假設條件複雜，致使理論結果與實際觀察到的現象並不完全

匹配。Ahn 的研究團隊則利用實驗方法，控制製程環境中的製程條件為變因，整理出幾種常見的深層能階輻射(deep level emission)與缺陷的關係如圖 2-6(c)所示[2.53]。

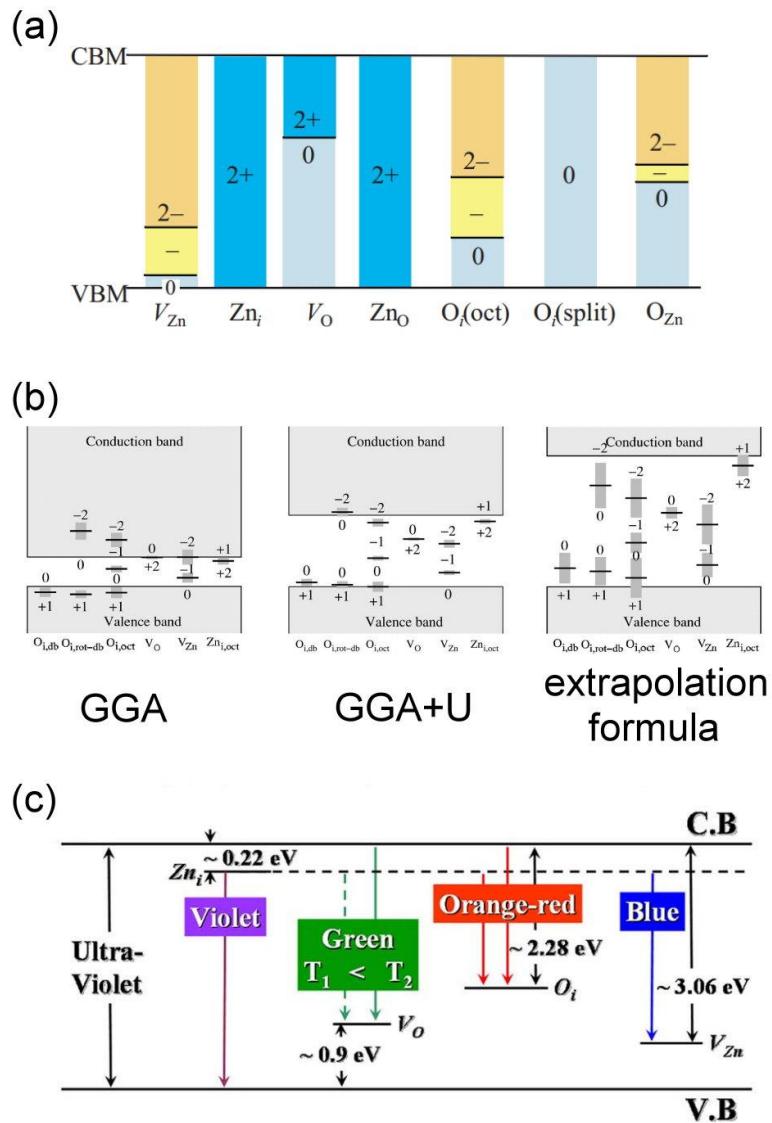


圖 2-6 (a)Janotti 計算之缺陷能階[2.50]，(b)Erhart 計算之缺陷能階[2.51 – 2.52]，(c)Ahn 實驗之缺陷能階[2.53]。

實際應用方面，由於 WZ-ZnO 沿著 c 軸方向其具有 -0.057 C/m^2 的自發極化量，此自發極化將使 ZnO 沿著其 c 軸方向存在一內建電場，此內建電場將導致一般 c 面(0001)量子結構之能帶產生歪斜(如圖 2-7 所示)，進而產生紅移、光子效率低落等問題，即所謂的量子侷限史塔克效應(Quantum Confined Stark Effect, QCSE)[2.54 – 2.56]。

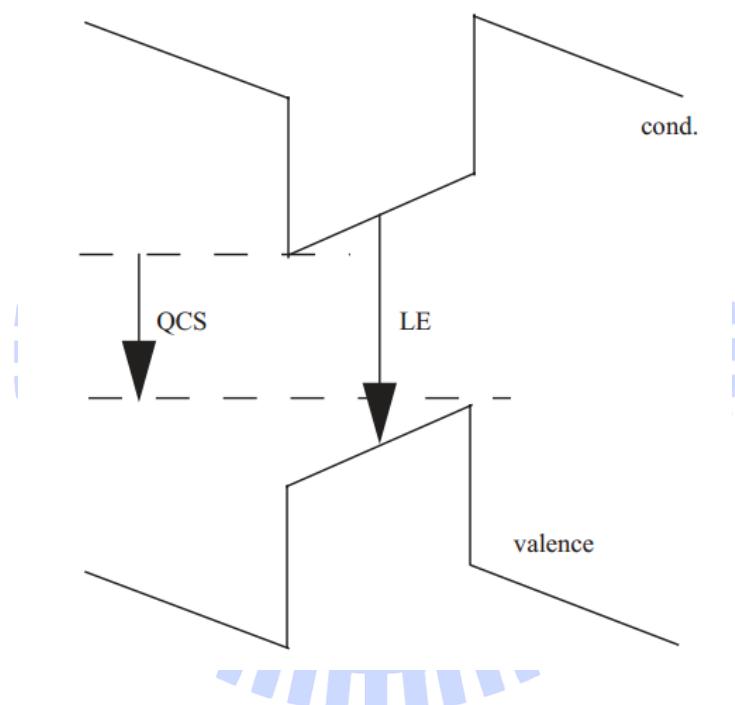


圖 2-7 量子侷限史塔克效應(Quantum Confined Stark Effect, QCSE)。

2.2 磷晶成長

磷晶為半導體常見的製程之一，由於磷晶薄膜具有較低的缺陷密度，可避免半導體中載子被差排、晶界等缺陷捕捉、散射，另一方面，藉由製程調變磷晶薄膜之元素比例，各種異質界面、量子結構亦可以被實現，故磷晶製程被廣泛應用於製備發光二極體、半導體雷射以及高速、高功率等元件。

磷晶成長(epitaxial growth)與一般薄膜製程最大的差異，主要在於一般的薄膜沉積並不要求薄膜結構的晶體排列，而磷晶薄膜則是藉由製程控制沉積物的成長行為，使其依附著特定的晶體方向進行成長，故相較於一般薄膜沉積技術，磷晶製程對熱力學條件與基板更為敏感。

由於磷晶為依附著基板進行成長，若以磷晶薄膜與基板間的晶體關係分類，主要可分為晶格匹配式磷晶(lattice matching epitaxy, LME)與晶域匹配式磷晶(domain matching epitaxy, DME)[2.57]。大多數的磷晶製程會選用與磷晶材料晶格、結構相似的基板進行成長，此種磷晶材料依附著基板的晶體方向成長的行為即為典型的匹配式磷晶；然而，當基板與磷晶材料晶格、結構差異較大時，此時磷晶材料與基板間就

無法沿著相同晶體方限，依照 1:1 的晶格方式進行堆疊；為了盡量契合，磊晶材料與基板間會以兩者晶格之最小公倍數進行堆疊，而每一個堆疊週期即生成一個錯配差排(misfit dislocation, MD)，例如磊晶成長 TiN 於 Si(001)基板上，由於 TiN 的晶格常數 a 為 4.24\AA ，而 Si 的晶格常數為 5.43\AA ，此時 TiN 將以 $5a_{\text{TiN}}:4a_{\text{Si}}$ 或 $4a_{\text{TiN}}:3a_{\text{Si}}$ 的週期進行堆疊。除此之外，某些材料甚至有可能與基板之晶體關係扭轉某一特定角度而使其更加契合，如 ZnO 成長於藍寶石(0001)基板，其兩者的晶格參數 a 分別為 3.25\AA 與 4.76\AA ，若要直接以 $[1\bar{1}20]_{\text{ZnO}}//[1\bar{1}\bar{2}0]_{\text{sapphire}}$ 方式堆疊，其堆疊週期將會以 3:2 的方式進行排列，因而產生極高密度的錯配差排，若 ZnO 與藍寶石間的晶體關係扭轉 30° ，使其排列方向成為 $[\bar{1}\bar{1}00]_{\text{ZnO}}//[\bar{1}1\bar{2}0]_{\text{sapphire}}$ ，則其排列週期將可增加至 $6[\bar{1}\bar{1}00]_{\text{ZnO}}:7\frac{1}{3}[1\bar{1}\bar{2}0]_{\text{sapphire}}$ 。

而在磊晶成長的行為上，Bauer 統整 Frank、Volmer 以及 Stranski 等人觀察到的三種不同成長機制[2.58 – 2.61]，將磊晶行為依照其晶格匹配度、表面能，以及成長條件的差異，將磊晶行為基本的區分為 Frank-van Merwe 成長 (FM) 模式、Volmer-Weber 成長 (VW) 模式以及 Stranski-Krastanov (SK) 模式，而 Scheelm 又進一步加入階梯流成長

(step-flow) 以及其衍生的階梯聚集(step bunching)、螺旋成長(spiral-island)模式，並加上 VW 模式連續成長後衍生的柱狀成長(columnar)模式，最後歸納出如圖 2-8 所示的三種基本磊晶行為以及額外的四種成長行為[2.62]。

Bauer 將 Frank *et al*、Bolmer *et al* 以及 Stranski *et al* 等人分別發表之三種磊晶行，歸納磊晶材料表面能(γ_{FV})、基板表面能(γ_{SV})與膜/基板界面能(γ_{FS})的平衡關係後，磊晶膜接觸角(θ)與表面能/界面能之關係可由下式表示之：

$$\gamma_{SV} = \gamma_{FS} + \gamma_{FV} \cos\theta$$

當 $\gamma_{SV} \geq \gamma_{FS} + \gamma_{FV}$ 時，其接觸角趨近於 0，此時傾向於 F-M 模式成長[2.59]；而當 $\gamma_{SV} < \gamma_{FS} + \gamma_{FV}$ 時，磊晶材料傾向於以 VW 之 3D 島狀方式成長 [2.60]，此 3D 島狀成長的磊晶膜，若未經過退火之類的整平程序直接進行後續成長，其將會演變成為柱狀(columnar)成長模式[2.62]；當 $\gamma_{SV} > \gamma_{FS} + \gamma_{FV}$ ，但是其磊晶材料與基板間存在著一定程度的晶格不匹配，則其初期將會類似於 FM 模式般，以二維堆疊的模式成長，超過臨界厚度後轉為島狀成長，此種模式稱為 SK 模式[2.60]。

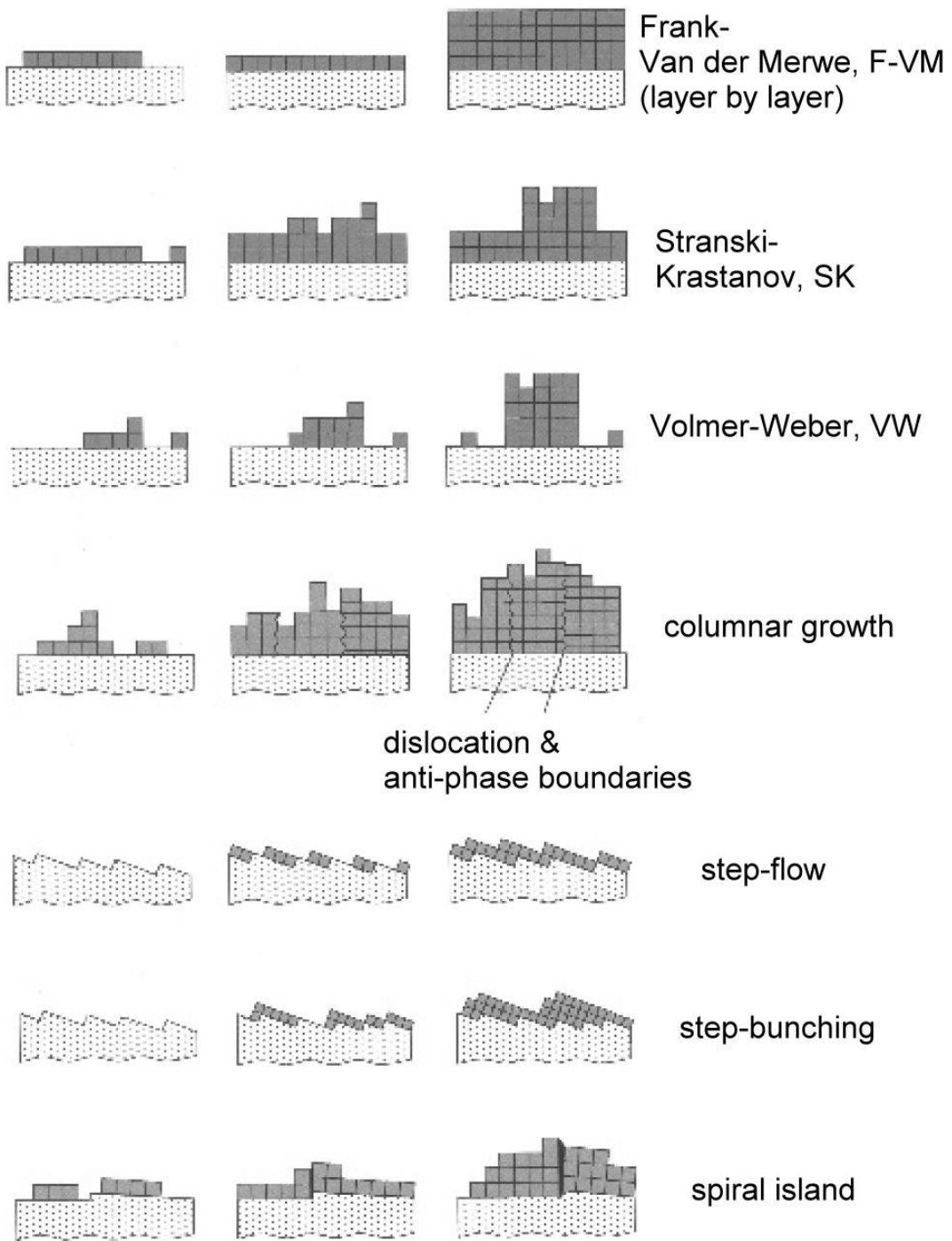


圖 2-8 Scheelm 歸納之磊晶機制與成長行為示意圖[2.62]。

然而，當基板表面存在階梯形貌，沉積材料將有機會以穩定的速度連續的自階梯成核、成長，此成長機制的穩定與否，與階梯間平台

的寬以及成長的熱力學條件(包含溫度、驅動力以及濃度、通量等)相關。較低的溫度、較寬的距離以及較高的通量(flux)，自平台成核成長的速度將可能快過沿著階梯成長的模式，而回到前面討論 FM、VW 與 SK 等模式；而過高的溫度、過短的距離以及過低的通量，則階梯將有可能聚集(bunching)，而破壞原本的階梯形貌[2.63]。值得一提的是，若存在一螺旋差排其布格向量平行於基板表面，將會有一個布格向量高的階梯從差排核向外延伸，沉積原子若依照階梯成長模式沿著此階梯成長，將會如圖 2-9 所示，於另一方向又生成一階梯，以此機制連續成長下，整個晶體成長行為就有如螺旋成長般，故稱為螺旋式成長(spiral island growth)[2.64, 2.65]。

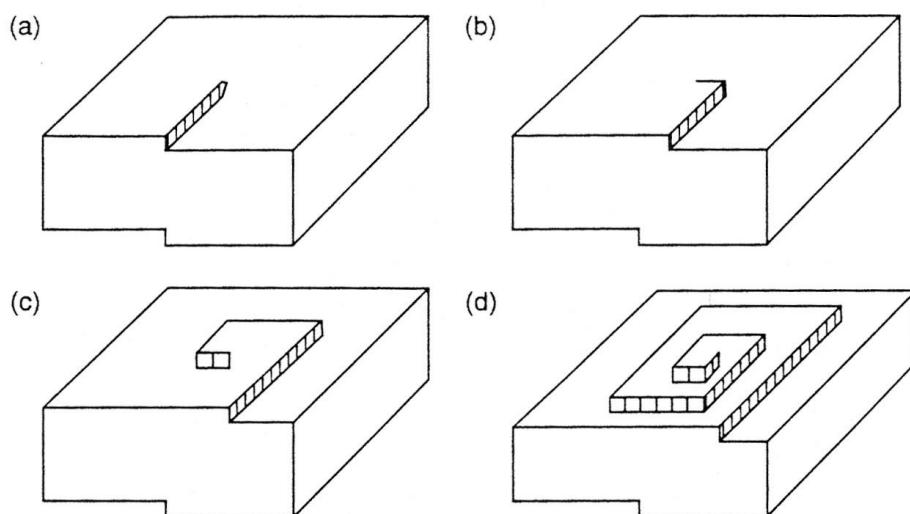


圖 2-9 螺旋式成長(spiral island growth)示意圖 [2.66]。

綜合上述平坦表面與階梯表面的成長行為，Scheel 將成長行為與晶格匹配度、熱力學等條件的關係整理如圖 2-10(a)所示。其中熱力學條件以 supersaturation (σ)來表示，可視為其成長的驅動力，與化學勢(chemical potential, $\Delta\mu$)成正比[2.66]，由於成長之熱力學條件又會影響其成核條件，進而又影響其階梯間距，其又將 supersaturation (σ)與成核臨界尺寸 r^* 以及台階間距 y_0 整理如圖 2-10(b)所示。

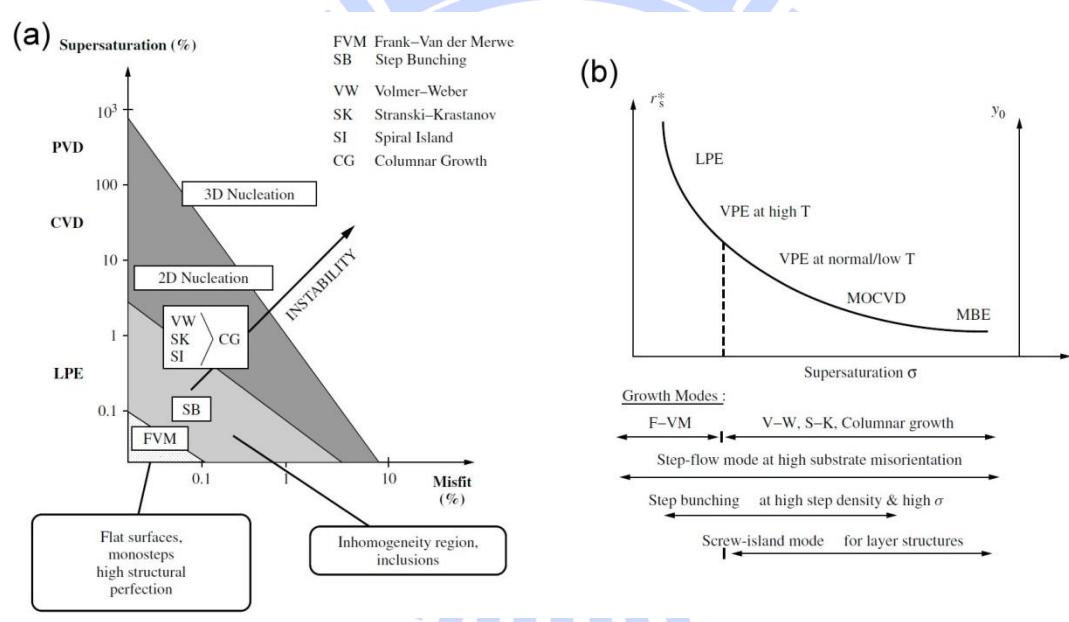


圖 2-10 (a)成長模式與晶格錯配、過飽和度關係圖，(b)成長模式與過飽和度、成核臨界尺寸以及平台寬度關係圖[2.62]。

2.3 氧化鋅磊晶薄膜

由於現階段 ZnO 單晶仍不普及，因而，大多數 ZnO 磊晶皆藉由異質磊晶的方式，於其他較易於取得的基板上進行磊晶成長。在極性面(0001)磊晶方面，ZnO 磊晶成長於矽[2.64]、藍寶石[2.68]、碳化矽[2.69]、鉻化鎔[2.70, 2.71]、氟化鈣[2.72]、 ScAlMgO_4 [2.73]、 LiNbO_3 [2.74]等基板皆已被實現，其中，由於藍寶石成本相對便宜，且化學性質穩定，最常被使用；儘管藍寶石與 ZnO 的晶格不匹配高達 18.3%，但是經過眾多團隊多年來的研究，高品質的極性面 ZnO 磊晶薄膜已可被實現[2.75]，然而，非極性面的 ZnO 磊晶技術卻是進十年來才開始受到重視。

所謂非極性 ZnO 磊晶膜，包含常見的棱柱面 $(1\bar{1}20)$ 、 $(\bar{1}\bar{1}00)$ ，以及其他 $(hki0)$ 平面，只要其極性方向(c 軸)平躺於試片表面，就可稱之為非極性面 ZnO 磊晶。

不若極性面磊晶面的成長，由於 ZnO 為六方晶結構對稱性的關係，當其 c 軸平躺於試片表面，必然會存在一般極性面磊晶不須考慮的異向性問題，包含著結構、擴散、熱膨脹係數等，尤其是與基板表面的晶格匹配異向性，對於非極性面 ZnO 來說，這是其磊晶成長需

克服的首要課題。

目前已被實現的非極性面 ZnO 磷晶薄膜與其基板的磷晶關係整理於表 2-4；由於晶體對稱性的關係，ZnO 的非極性面具有較低的對稱性，若成長於較高對稱性的基板表面，例如 SrTiO₃ (001)[2.66, 2.77] 與 MgO (001)[2.78, 2.79]，將會存在超過一種成長方向，形成晶域，因而使 ZnO 磷晶膜出現產生多餘的晶界[2.80]。

表 2-4 非極性 ZnO 磷晶基板與磷晶關係

ZnO Plane	Substrate	Epitaxial relationship	Ref.
(1120)	SrTiO ₃ (001)	[0001] _{ZnO} // <110> _{STO} , [1100] _{ZnO} // <110> _{STO}	2.76, 2.77
(1100)	MgO (001)	[0001] _{ZnO} // <1540> _{MgO} , [1120] _{ZnO} // <1540> _{MgO}	2.78, 2.79
(1100)	LiAlO ₂ (100)	[0001] _{ZnO} // [010] _{LAO} , [1120] _{ZnO} // [001] _{LAO}	2.81 – 2.83
(1100)	LiGaO ₂ (100)	[0001] _{ZnO} // [001] _{LGO} , [1120] _{ZnO} // [010] _{LGO}	2.84
(1120)	LaAlO ₃ (001)	[0001] _{ZnO} // <110> _{LAO} , [1100] _{ZnO} // <110> _{LAO}	2.85
(1100)	LaAlO ₃ (112)	[0001] _{ZnO} // [110] _{LAO} , [0100] _{ZnO} // [111] _{LAO}	2.86
(1340)	LaAlO ₃ (114)	[0001] _{ZnO} // [110] _{LAO} , [7520] _{ZnO} // [221] _{LAO}	2.87
(1120)	LiTaO ₃ (1012)	[0001] _{ZnO} // [1011] _{LTO} , [1100] _{ZnO} // [1210] _{LTO}	2.89
(1100)	Al ₂ O ₃ (1100)	[0001] _{ZnO} // [1120] _{sapphire} , [1120] _{ZnO} // [0001] _{sapphire}	2.90
(1120)	Al ₂ O ₃ (1012)	[0001] _{ZnO} // [1011] _{sapphire} , [1100] _{ZnO} // [1210] _{sapphire}	2.90

LiAlO₂[2.81 – 2.83]、LiGaO₂[2.84]分別為正方晶與斜方晶，由於其較低的晶體對稱性，且有著相對低的晶格不匹配度(各方向皆小於 4%)，故可成長出高品質(XRC ~0.16°)的非極性 ZnO 磷晶膜；然而由

於基板中鋰原子於高溫的不穩定性，當製程溫度超過 600°C 時，將會產生鋰原子擴散至 ZnO 磷晶膜的現象，進而影響磷晶膜本身的特性。

LaAlO₃為菱方晶，但是若以其內部金屬離子描述其晶格，其晶體可簡化為 $a = b = c$ ， $\alpha = \beta = \gamma = 90.12^\circ$ 的結構，故一般亦常以立方晶的角度對其進行詮釋(表 2-4 中 LaAlO₃ 即為採用 pseudo-cubic, pc 座標)。與 SrTiO₃、MgO 相同，以其(001)_{PC}進行成長，亦存在 ZnO 可沿著多個方向成長的問題[2.80, 2.85]。然而，藉由基板工程，採用(112)甚至(114)晶面進行成長，由於其基板表面的對稱性從四軸對稱降低為二軸對稱，如此將可侷限 ZnO 沿著單一方向成長[2.86 – 2.88]。

除了上述基板外，由於菱方晶的晶體對稱性較低，其(1100)、(1012)等亦可成功成長出單一成長方向的 ZnO 磷晶膜[2.89, 2.90]，其中，又以藍寶石基板(sapphire, Al₂O₃)最為常見。

藍寶石結構如圖 2-10 所示，為菱方結構，空間群為 R $\bar{3}c$ ，晶格常數 $a = 5.132\text{\AA}$ ， $\alpha = 55.3^\circ$ (綠色座標軸)，若以擬立方晶型(pseudocubic)描述其結構，其鋁原子可視為 $a = 3.5\text{\AA}$ ， $\alpha = 85.7^\circ$ (藍色座標軸)的 morphological rhombohedral 結構[2.91]。一般為了方便，大多將其置入六方晶格內，以 $a = 4.76\text{\AA}$ ， $c = 12.99\text{\AA}$ (黑色座標軸)的六方晶結構

描述之[2.92]，本研究亦以六方晶格座標描述藍寶石之結構。

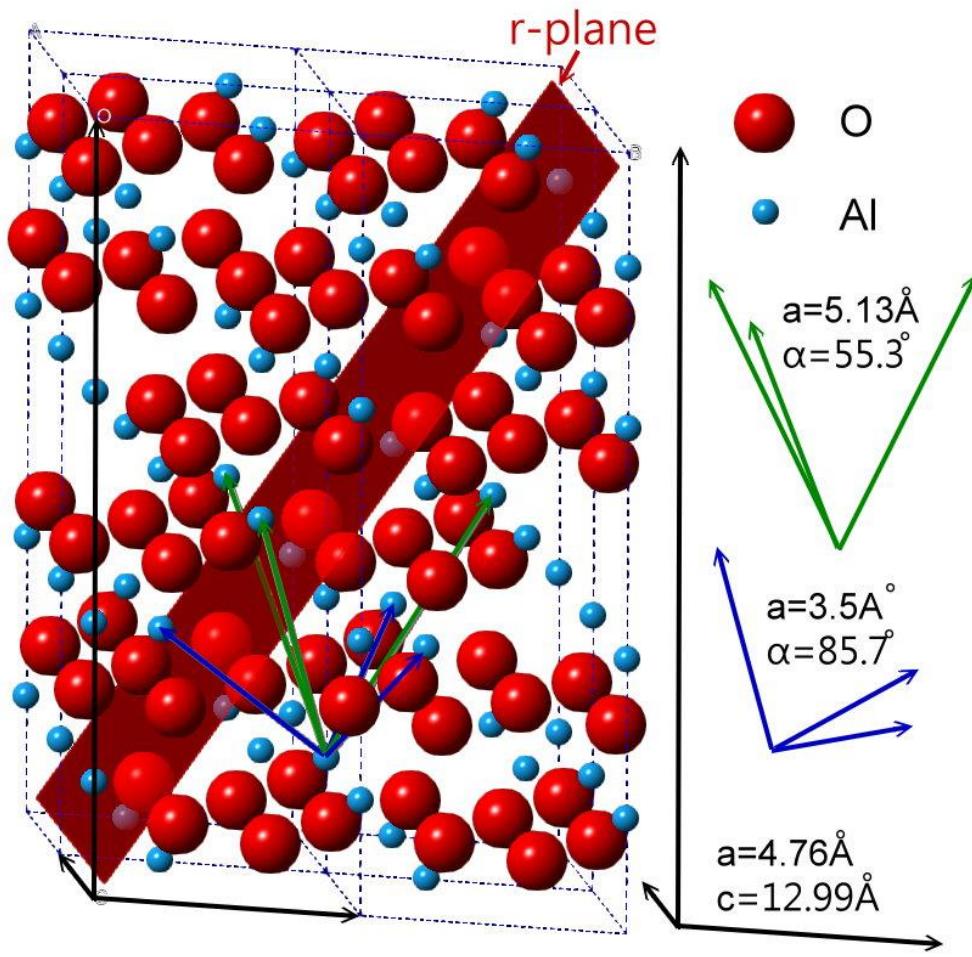


圖 2-10 藍寶石結構示意圖，綠色座標為菱方晶座標軸，藍色為擬立方晶座標軸，黑色為六方晶格座標軸；紅色面為其 R 面。

儘管可藉由六方晶格座標對藍寶石之結構進行描述，但是仍需注意，其結構為兩個 Al-O 八面體組成的多面體，以 ABCABC 的順序進行堆疊(如圖 2-11 所示)，故其沿著最密堆積面之對稱性仍為 3-fold，並非六方晶的 6-fold。

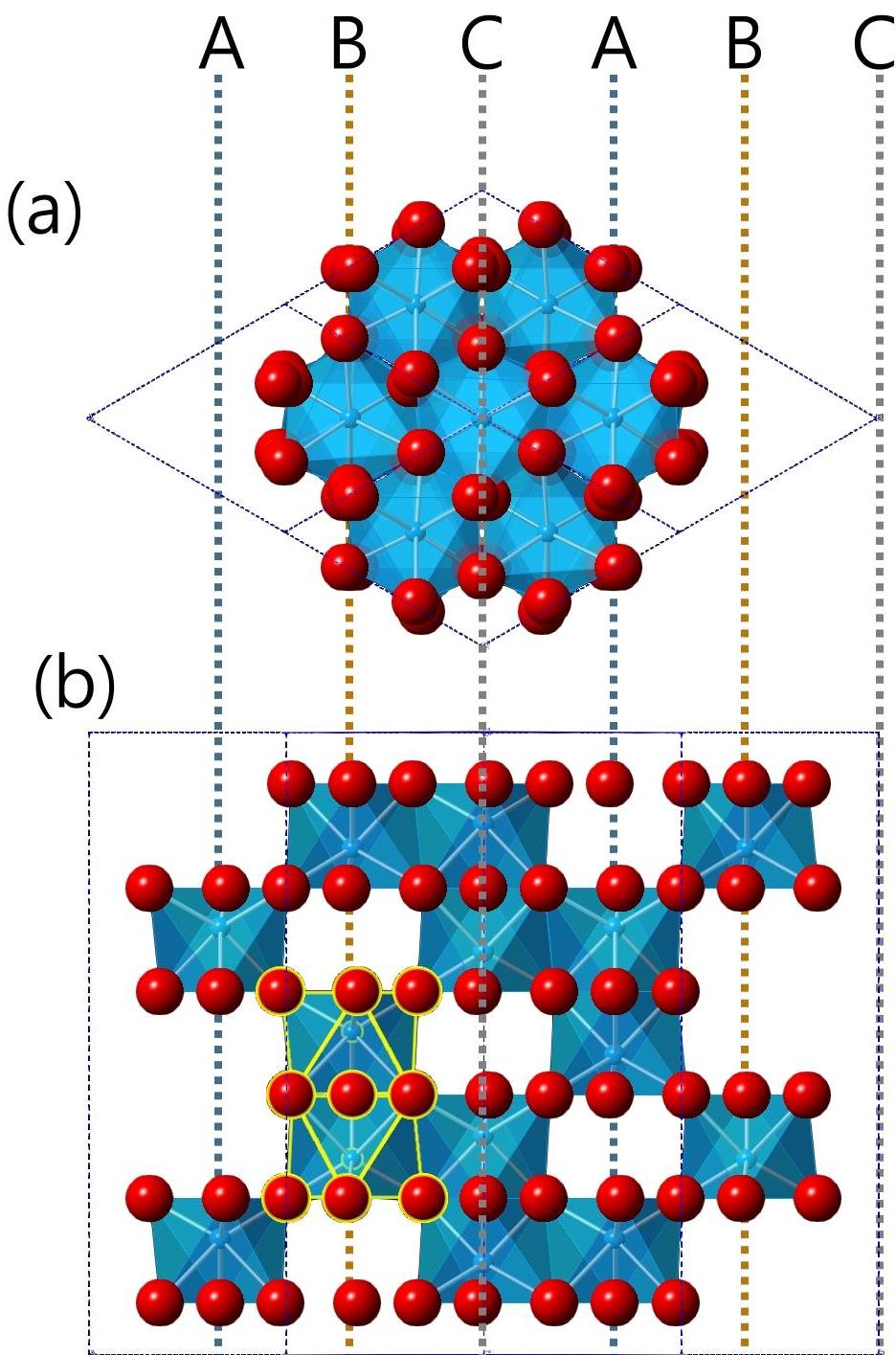


圖 2-11 藍寶石基板堆疊示意圖，(a)為沿著最密堆積面之俯視圖，(b)為沿著最密堆積方向之側視圖。

由於藍寶石基板相對便宜、化學性質穩定，目前藍寶石基板已成為一般極性面發光二極體元件的主要磊晶基板。在藍寶石常見、穩定的低指數面中，C 面(0001)與 A 面($1\bar{1}20$)可用於成長極性面(c 面) ZnO 磊晶，而 M 面($1\bar{1}00$)與 R 面($10\bar{1}2$)則分別適合用於成長 m 面與 A 面 ZnO 磊晶[2.17, 2-90]；其中又以 R 面成長非極性 A 面 ZnO 磊晶膜最為常見。 $ZnOA$ 面與藍寶石 R 面的表面基本週期結構示意於圖 2-12(a)與(b)，其磊晶關係為 $[0001]_{ZnO} // [\bar{1}0\bar{1}1]_{sapphire}$ 、 $[\bar{1}100]_{ZnO} // [\bar{1}\bar{2}10]_{sapphire}$ ，除了表面週期外，若進一步由圖 2-12(c)與(d)的 $ZnOA$ 面與藍寶石 R 面之側視圖觀察，可發現 $ZnOA$ 面與藍寶石 R 面皆為 1-fold，此特性不僅可避免 ZnO 沿著多個方向成長，甚至可進一步控制 ZnO 的極性方向[2.93]。藉由 R 面藍寶石基板，單一成長方向之 A 面 ZnO 已可藉由 PLD、sputtering、PAMBE、MOCVD 等製程方式所實現[2.90, 2.94 – 2.97]。

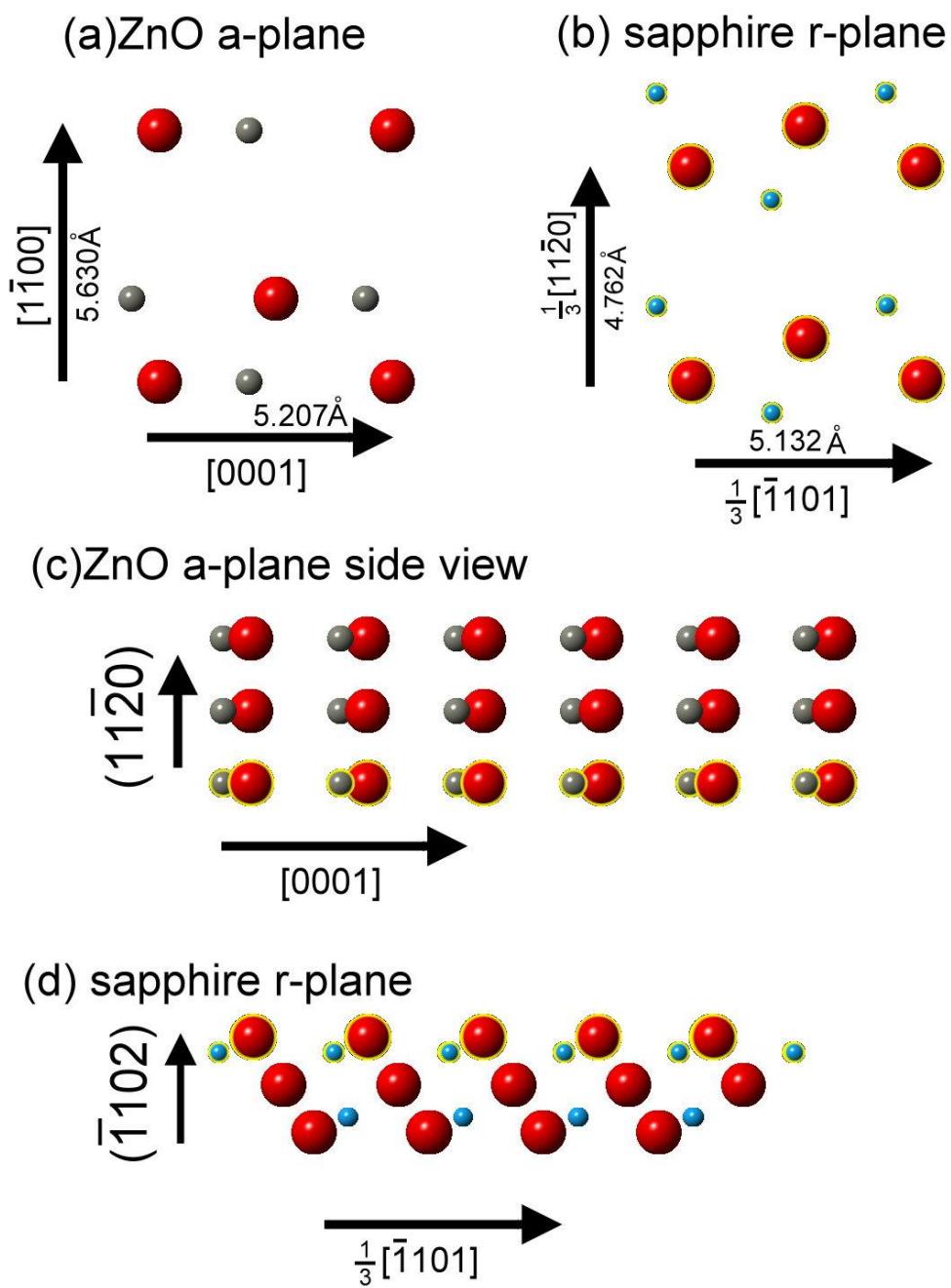


圖 2-12 ZnO 與藍寶石基板磊晶關係示意圖，(a) ZnOA 面基本週期結構，(b) 藍寶石 R 面表面基本週期結構，(c) A 面 ZnO 側視圖，(d) R 面藍寶石側視圖。其中灰色為 Zn、藍色為 Al、紅色為 O。

然而，儘管限制了 ZnO 的成長方向，但是 ZnOA 面與藍寶石 R 面間還是存在著顯著的晶體異向性；在 $[\bar{1}100]_{\text{ZnO}} // [\bar{1}\bar{2}10]_{\text{sapphire}}$ 方向上，ZnO 與藍寶石間的晶格不匹配度高達 18.3%，而在 $[000\bar{1}]_{\text{ZnO}} // [\bar{1}01\bar{1}]_{\text{sapphire}}$ 方向上的晶格不匹配度卻僅有 1.5%。此外，由於藍寶石為菱方結構，其熱膨脹係數的異向性並不顯著，在室溫至 750°C 溫度範圍之熱膨脹係數，在 a 、 c 方向大約都在 $7.2 \times 10^{-6} \sim 7.85 \times 10^{-6}$ K⁻¹ 範圍[2.15, 2.92, 2.98]，然而，由於 ZnOa/c 軸的熱膨脹異向性十分顯著，即使於 $[\bar{1}100]_{\text{ZnO}}$ 方向上，有著與基板相近的熱膨脹係數(7.57×10^{-6} K⁻¹)，但是在晶格較匹配的 $[000\bar{1}]_{\text{ZnO}} // [\bar{1}01\bar{1}]_{\text{sapphire}}$ 方向上，熱膨脹係數差異卻高達 42% (ZnO 此方向的熱膨脹係數為 4.54×10^{-6} K⁻¹)，這顯著的晶體異向性，導致 ZnO 於 R 面藍寶石基板的成長機制上充滿著許多複雜的議題，包含兩個軸向上應力、缺陷密度、缺陷種類的差異等。

一般普遍認為，在 A 面 ZnO 成長於 R 面藍寶石基板的成長機制上，於晶格較匹配的 $[000\bar{1}]_{\text{ZnO}} // [\bar{1}01\bar{1}]_{\text{sapphire}}$ 方向為 LME，而晶格匹配度較差的 $[\bar{1}100]_{\text{ZnO}} // [\bar{1}\bar{2}10]_{\text{sapphire}}$ 方向則為 DME[2.57]，在 DME 的成長機制下，其晶格不匹配所產生的應力較易於釋放，故相較於 $[000\bar{1}]_{\text{ZnO}}$ 方向上， $[\bar{1}100]_{\text{ZnO}}$ 方向有著較低的殘留應力[2.57, 2.99]，且其殘留應力會隨著厚

度的增加而逐漸減小，大約當厚度超過 $1\mu\text{m}$ 後，其應力會趨近於完全釋放[2.100]。

由於兩邊晶格不匹配度的差異，兩個方向上的缺陷型態與缺陷密度也有著顯著的差異[2.101]；在晶格不匹配度較大的 $[\bar{1}100]_{\text{ZnO}}//[\bar{1}2\bar{1}0]_{\text{sapphire}}$ 方向上，高密度的錯配差排以及其他缺陷將於成長的最初期就存在[2.102, 2.103]，高密度的 a 型錯配差排將造成磊晶晶體的隨機傾斜，並使後續生成高密度的貫穿差排[2.103 – 2.105]。而在 $[000\bar{1}]_{\text{ZnO}}//[\bar{1}01\bar{1}]_{\text{sapphire}}$ 方向上，由於其晶格匹配度較高，故 c 型錯配差排明顯的少了許多[2.17, 2.102, 2.103]，但是值得注意的是，不同於傳統極性面磊晶膜，非極性面磊晶膜往往存在著顯著的基面疊差 [2.17, 2.103, 2.104]。

儘管過去十年來，已有許多非極性 ZnO 的相關研究，A 面 ZnO 亦已藉由 PLD、sputtering、PAMBE、MOCVD 等製程方式成長於 R 面藍寶石基板[2.90, 2.94 – 2.97]，然而，儘管已有許多研究，ZnO 薄膜仍因過多的缺陷致使無法被有效利用。在大多數磊晶製程中，緩衝層的利用，往往可以有效提昇其結晶品質，然而，在 A 面 ZnO 成長於 R 面藍寶石基板的研究中，即便已藉由高品質 GaN 磊晶層或極平

坦的 ZnO:Co 作為緩衝層，對其結晶品質的提昇仍相當有限，甚至反而造成結晶性的下降[2.106, 2.107]。由於晶體內的缺陷與其晶體的成長行為息息相關，然而，非極性 ZnO 的研究卻鮮少從晶體成長的過程進行深入研究。韓國 Lee 等人曾藉由 TEM 沿著 $[0001]_{\text{ZnO}}$ 觀察 ZnO 於 R 面藍寶石上初始成長的行為，並推斷 ZnO 於 R 面藍寶石上乃藉由 VW 模式進行成長[2.102]，然而法國 Chauveau 等人亦於實驗中觀察到 ZnO 於 R 面藍寶石上之成長行為並非如一般於 C 面上成長之 VW 模式[2.108]。本研究將藉由脈衝雷射蒸鍍系統搭配臨場反射式高能電子繞射儀進行即時的磊晶製程監控，並藉由原子力顯微鏡、高解析 X 光繞射儀與穿透式電子顯微鏡，分析不同磊晶階段之形貌、結構特性，希望藉由深入瞭解整個磊晶製程的演變，得以改善 ZnO 磊晶膜的品質。

參考文獻

- [2.1] H Dixit, R Saniz, D Lamoen and B Partoens, The quasiparticle band structure of zincblende and rocksalt ZnO, *J. Phys.: Condense Matter*, 22, 125505 (2010).
- [2.2] F. Decremps, J. Zhang and R. C. Liebermann, New phase boundary and high-pressure thermoelasticity of ZnO, *Europhys Lett.*, 51, 268 (2000).
- [2.3] A. Ashrafi and C. Jagadish, Review of zincblende ZnO: Stability of metastable ZnO phases, *J. Appl. Phys.*, 102, 071101 (2007).
- [2.4] B. Amrani, I. Chiboub, S. Hiadsi, T. Benmessabih, N. Hamdadou, Structural and electronic properties of ZnO under high pressures, *Solid State Commun.*, 137, 395 (2006).
- [2.5] J. E. Jaffe, J. A. Snyder, Z. Lin, and A. C. Hess, LDA and GGA calculations for high-pressure phase transitions in ZnO and MgO, *Phys. Rev. B.*, 62, 1660 (2000).
- [2.6] T. Yao, S.K. Hong, (Eds.), *Oxide and Nitride Semiconductors*, Springer, (2009).
- [2.7] H.Sawada, R. Wang, A. W. Sleight, An electron density residual study of zinc oxide, *J. Solid State Chem.*, 122, 148 (1996).
- [2.8] H. Schulz, K.H. Thiemann, Structural and magnetic properties of transition metal substituted ZnO, *Solid State Commun.*, 32, 783 (1979).
- [2.9] O. García-Martínez, R.M. Rojas, E. Vila, Microstructural characterization of nanocrystals of ZnO and CuO obtained from basic salts, *Solid State Ionics*, 63-65, 442 (1993).
- [2.10] E. H. Kisi and M. M. Elcombe, u parameters for the wurtzite structure of ZnS and ZnO using powder neutron diffraction, *Acta Cryst. C*, 45, 1867 (1989).
- [2.11] J. Albertsson, S. C. Abrahams, Å. Kvick, Atomic displacement, anharmonic thermal vibration, expansivity and pyroelectric coefficient thermal dependences in ZnO, *Acta Cryst. B*, 45, 34

(1989).

- [2.12] H.Y. Wu, X.L. Cheng, C.H. Hu, and P. Zhou, The structure and thermodynamic properties of zinc oxide with wurtzite and rocksalt structure under high pressures, *Physica B*, 405, 606 (2010).
- [2.13] F. Bernardini and V. Fiorentini, Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides, *Phys. Rev. B.*, 56, 10024 (1997).
- [2.14] A. D. Corso, M. Posternak, R. Resta, and A. Baldereschi, Ab initio study of piezoelectricity and spontaneous polarization in ZnO, *Phys. Rev. B.*, 50, 10715 (1994).
- [2.15] CINDAS LLC, Thermophysical Properties of Matter Database 7, (2011). <https://cindasdata.com/Applications/TPMD/>
- [2.16] Yu. A. Osipyan, I. S. Smirnova, Perfect Dislocations in the Wurtzite Lattice, *Phy. Status Solidi (b)*, 30, 19 (1968).
- [2.17] J.-M. Chauveau, P. Vennéguès, M. Laügt, C. Deparis, J. Zuniga-Perez, and C. Morhain, Interface structure and anisotropic strain relaxation of nonpolar wurtzite (110) and (100) orientations: ZnO epilayers grown on sapphire, *J. Appl. Phys.*, 104, 073535 (2008).
- [2.18] D. N. Zakharov and Z. Liliental-Weber, Structural TEM study of nonpolar a-plane gallium nitride grown on (11 $\bar{2}$) 4H-SiC by organometallic vapor phase epitaxy, *Phys. Rev. B*, 71, 235334 (2005).
- [2.19] Y. Yan, G. M. Dalpian, M. M. Al-Jassim, and S.-H. Wei, Energetics and electronic structure of stacking faults in ZnO, *Phys. Rev. B*, 70, 193206 (2004).
- [2.20] V. Narayanan, K. Lorenz, W. Kim, and S. Mahajan, Origins of threading dislocations in GaN epitaxial layers grown on sapphire by metalorganic chemical vapor deposition, *Appl. Phys. Lett.*, 78, 1544 (2001)
- [2.21] S. K. Han, J.-H. Kim, S.-K. Hong, J.-H. Song, J.-H. Song, J. W.

- Lee, J. Y. Lee, S. I. Hong, T. Yao, Investigation of nonpolar $(11\bar{2}0)$ a-plane ZnO films grown under various Zn/O ratios by plasma-assisted molecular beam epitaxy, *J. Cryst. Growth*, 312, 2196 (2010).
- [2.22] J. W. Lee, S. K. Han, S.-K. Hong, J. Y. Lee, Investigation of initial growth and very thin $(11\bar{2}0)$ ZnO films by cross-sectional and plan-view transmission electron microscopy, *Appl. Surf. Sci.*, 256, 1849 (2010).
- [2.23] J. W. Lee, S. K. Han, S.-K. Hong, J. Y. Lee, T. Yao, Characterization of microstructure and defects in epitaxial ZnO $(11\bar{2}0)$ films on Al_2O_3 $(\bar{1}\bar{1}02)$ substrates by transmission electron microscopy, *J. Cryst. Growth*, 310, 4102 (2008).
- [2.24] H. Blank, P. Delavignette, R. Gevers, S. Amelinckx, Fault Structures in Wurtzite, *phys. status solidi (b)*, 7, 747 (1964).
- [2.25] C. M. Drum, Intersecting faults on basal and prismatic planes in aluminium nitride, *Phi. Mag.*, 11, 313 (1965).
- [2.26] Y. Yan and M. M. Al-Jassim, M. F. Chisholm, L. A. Boatner, and S. J. Pennycook, M. Oxley, $[\bar{1}\bar{1}00]/(\bar{1}\bar{1}02)$ twin boundaries in wurtzite ZnO and group-III-nitrides, *Phys. Rev. B*, 71, 041309(R) (2005)
- [2.27] J. E. Northrup, J. Neugebauer, and L. T. Romano, Inversion domain and stacking mismatch boundaries in GaN, *Phys. Rev. Lett.*, 77, 103 (1996)
- [2.28] W.-L. Wang, C.-Y. Peng, Y.-T. Ho, and L. Chang, Microstructure of a-plane ZnO grown on LaAlO_3 (001), *Thin Solid Films*, 518, 2967 (2010).
- [2.29] D.C. Look, D.C. Reynolds, J.R. Sizelove, R.L. Jones, C.W. Litton, G. Cantwell, W.C. Harsch, Electrical properties of bulk ZnO, *Solid State Commun*, 105, 399 (1998).

- [2.30] J. Nause and B. Nemeth, Pressurized melt growth of ZnO boules, *Semi. Sci. and Tech.*, 20, S45 (2005).
- [2.31] K. Ellmer, A. Klein, and B. Rech (Eds), *Transparent conductive zinc oxide*, Springer, (2007).
- [2.32] N. F. Foster and G. A. Rozgonyi, Zinc oxide film transducers, *Appl. Phys. Lett.*, 8, 221 (1966).
- [2.33] N. F. Foster, Crystallographic orientation of zinc oxide films deposited by triode sputtering, *J. Vac. Sci. Technol.*, 6, 111 (1969).
- [2.34] J. B. Webb, D. F. Williams, and M. Buchanan, Transparent and highly conductive films of ZnO prepared by rf reactive magnetron sputtering, *Appl. Phys. Lett.*, 39, 640 (1981).
- [2.35] M. Matsuoka, Nonohmic properties of zinc oxide ceramics, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 10, 736 (1971).
- [2.36] K. Ellmer and G. Vollweiler, Electrical transport parameters of heavily-doped zinc oxide and zinc magnesium oxide single and multilayer films heteroepitaxially grown on oxide single crystals, *Thin Solid Films*, 496, 104 (2006).
- [2.37] S. Lany and A. Zunger, Dopability, intrinsic conductivity, and nonstoichiometry of transparent conducting oxides, *Phys. Rev. Lett.*, 98, 045501 (2007).
- [2.38] 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, Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO, *Nature*, 4, 42 (2005)
- [2.39] J. L. Birman, Polarization of Fluorescence in CdS and ZnS Single Crystals, *Phys. Rev. Lett.*, 2, 157 (1959).
- [2.40] K. Koike, K. Hama, I. Nakashima, G.-Y. Takada, K.-I. Ogata, S. Sasa, M. Inoue, M. Yano, Molecular beam epitaxial growth of wide bandgap ZnMgO alloy films on (111)-oriented Si substrate toward UV-detector applications, *J. Crystal Growth*, 278, 288 (2005).
- [2.41] S. Shigemori, A. Nakamura, J. Ishihara, T. Aoki and J. Temmyo,

- $Zn_{1-x}Cd_xO$ film growth using remote plasma-enhanced metalorganic chemical vapor deposition, Jpn. J. Appl. Phys., 43, L1088 (2004).
- [2.42] T. Makino, Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo, R. Shiroki, K. Tamura, T. Yasuda, and H. Koinuma, Band gap engineering based on $Mg_xZn_{1-x}O$ and $Cd_yZn_{1-y}O$ ternary alloy films, Appl. Phys. Lett., 78, 1237 (2001).
- [2.43] A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, H. Koinuma, Y. Sakurai, Y. Yoshida, T. Yasuda, and Y. Segawa, $Mg_xZn_{1-x}O$ as a II–VI widegap semiconductor alloy, Appl. Phys. Lett., 72, 2466 (1998).
- [2.44] C. Jagadish and S. J. Pearton (Eds), Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: Processing, properties, and applications, Elsevier, (2006).
- [2.45] D. M. Hofmann, A. Hofstaetter, F. Leiter, H. Zhou, F. Henecker, B. K. Meyer, S. B. Orlinskii, J. Schmidt and P. G. Baranov, Hydrogen: a relevant shallow donor in zinc oxide, Phys. Rev. Lett., 88, 045504 (2002).
- [2.46] H. Alves, D. Pfisterer, A. Zeuner, T. Riemann, J. Christen, D.M. Hofmann, B.K. Meyer, Optical investigations on excitons bound to impurities and dislocations in ZnO, Opt. Mater., 23, 33 (2003).
- [2.47] M. Schirra, R. Schneider, A. Reiser, G.M. Prinz, M. Feneberg, J. Biskupek, U. Kaiser, C.E. Krill, R. Sauer, and K. Thonke, Acceptor-related luminescence at 3.314 eV in zinc oxide confined to crystallographic line defects, Physica B, 401-402, 362 (2007).
- [2.48] M. Schirra, R. Schneider, A. Reiser, G.M. Prinz, M. Feneberg, J. Biskupek, U. Kaiser, C.E. Krill, K. Thonke, and R. Sauer, Stacking fault related 3.31-eV luminescence at 130-meV acceptors in zinc oxide, Phys. Rev. B., 77, 125215 (2008).
- [2.49] B. Sieber, A. Addad, S. Szunerits, and R. Boukherroub, Stacking faults-induced quenching of the UV luminescence in ZnO, J. Phys. Chem. Lett., 1 , 3033 (2010).
- [2.50] A. Janotti and C. G. Van de Walle, Native point defects in ZnO, Phys. Rev. B., 76, 165202 (2007).

- [2.51] P. Erhart, A. Klein, and K. Albe, First-principles study of the structure and stability of oxygen defects in zinc oxide, *Phys. Rev. B.*, 72, 085213 (2005).
- [2.52] P. Erhart, K. Albe, and A. Klein , First-principles study of intrinsic point defects in ZnO: Role of band structure, volume relaxation, and finite-size effects, *Phys. Rev. B.*, 73, 205203 (2006).
- [2.53] C. H. Ahn, Y. Y. Kim, D. C. Kim, S. K. Mohanta, and H. K. Cho, A comparative analysis of deep level emission in ZnO layers deposited by various methods, *J. Appl. Phys.*, 105, 013502 (2009).
- [2.54] T. Makino, Y. Segawa, M. Kawasaki and H. Koinuma, Optical properties of excitons in ZnO-based quantum well heterostructures, *Semicond. Sci. and Tech.*, 20, S78 (2005).
- [2.55] X. Q. Lv, J. Y. Zhang, W. J. Liu, X. L. Hu, M. Chen and B. P. Zhang, Optical properties of ZnO/MgZnO quantum wells with graded thickness, *J. Phys. D*, 44, 365401 (2011).
- [2.56] T. Makino, A. Ohtomo, C.H. Chia, Y. Segawa, H. Koinuma, M. Kawasaki, Internal electric field effect on luminescence properties of ZnO/(Mg,Zn)O quantum wells, *Physica E*, 21, 671 (2004).
- [2.57] J. Narayan and B. C. Larson, Domain epitaxy: A unified paradigm for thin film growth, *J. Appl. Phys.*, 93, 278 (2003).
- [2.58] E. Bauer, Phänomenologische theorie der kristallabscheidung an oberflächen II, *Z. Kristallogr.*, 110, 395 (1958).
- [2.59] F. C. Frank and J. H. Van der Merwe, One-dimensional dislocations. II. Misfitting monolayers and oriented overgrowth, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 198, 216 (1949).
- [2.60] M. Volmer and A. Weber, Keimbildung in cubers cattigten gebilden, *Z. Phys. Chem.* 119, 277 (1926).
- [2.61] I. N. Stranski and L. Krastanov, Theory of orientation separation of ionic crystals, *Sitzber. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturw. Klasse, Abt. IIb*, 146, 797 (1938).
- [2.62] H. J. Scheelm and T. Fukuda (Eds), *Crystal Growth Technology*, Wiley, (2003).

- [2.63] W. Hong, H. N. Lee, M. Yoon, H. M. Christen, D. H. Lowndes, Z. Suo, and Z. Zhang, Persistent step-flow growth of strained films on vicinal substrates, *Phys. Rev. Lett.*, 95, 095501 (2005).
- [2.64] M. A. Steinberg, Growth spirals originating from screw dislocations on electrolytically produced titanium crystals, *Nature*, 170, 1119 (1952).
- [2.65] S. Amelinckx, Spiral growth on carborundum crystal faces, *Nature*, 167, 939 (1951).
- [2.66] I. V. Markov (Ed.), *Crystal growth for beginners: Fundamentals of nucleation, crystal growth and epitaxy*, World Scientific, (2003).
- [2.67] R. J. Lad, P. D. Funkenbusch, and C. R. Aita, Postdeposition annealing behavior of rf sputtered ZnO films, *J. Vac. Sci. Technol.*, 17, 808 (1980).
- [2.68] T. Mitsuyu, S. Ono, and K. Wasa, Structures and SAW properties of rf-sputtered single-crystal films of ZnO on sapphire, *J. Appl. Phys.*, 51, 2464 (1980).
- [2.69] T. Matsuoka, N. Yoshimoto, T. Sasaki, A. Katsui, Wide-gap semiconductor InGaN and InGaAln grown by MOVPE, *J. E. Mater.*, 21, 157 (1992).
- [2.70] W.-C. Shih, M.-S. Wu, Growth of ZnO films on GaAs substrates with a SiO₂ buffer layer by RF planar magnetron sputtering for surface acoustic wave applications, *J. Cryst. Growth*, 137, 319 (1994).
- [2.71] D.-K. Hwang, K.-H. Bang, M.-C. Jeong, and J.-M. Myoung, Effects of RF power variation on properties of ZnO thin films and electrical properties of p–n homojunction, *J. Cryst. Growth*, 254, 449 (2003).
- [2.72] H.J. Ko, Y.F. Chen, Z. Zhu, T. Hanada, T. Yao, Effects of a low-temperature buffer layer on structural properties of ZnO epilayers grown on (111)CaF₂ by two-step MBE, *J. Cryst. Growth*, 208, 389 (2000).
- [2.73] A. Ohtomo, K. Tamura, K. Saikusa, K. Takahashi, T. Makino, Y.

- Segawa, H. Koinuma, and M. Kawasaki, Single crystalline ZnO films grown on lattice-matched ScAlMgO₄ (0001) substrates, *Appl. Phys. Lett.*, 75, 2635 (1999).
- [2.74] H.-B. Kang, K. Yoshida and K. Nakamura, Growth of ZnO thin films on LiNbO₃ substrates by electron cyclotron resonance-assisted molecular beam epitaxy, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 37, 5220 (1998).
- [2.75] A. El-Shaer, A. C. Mofor, A. Bakin, M. Kreye, A. Waag, High-quality ZnO layers grown by MBE on sapphire, *Superlattice Microst.*, 38, 265 (2005).
- [2.76] M. Karger and M. Schilling, Epitaxial properties of Al-doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition on SrTiO₃ (001), *Phys. Rev. B*, 71, 075304 (2005).
- [2.77] X. H. Wei, Y. R. Li, J. Zhu, W. Huang, Y. Zhang, W. B. Luo, and H. Ji, Epitaxial properties of ZnO thin films on SrTiO₃ substrates grown by laser molecular beam epitaxy, *Appl. Phys. Lett.*, 90, 151918 (2007).
- [2.78] J. H. Jo, D.-Y. Kwon, H. K. Kim and Y.-H. Hwang, A study of the structure in a ZnO/MgO multilayer by using a synchrotron X-ray scattering method, *J. Korean Phys. Soc.*, 51, 866 (2007).
- [2.79] E. Cagin, J. Yang, W. Wang, J. D. Phillips, S. K. Hong, J. W. Lee, and J. Y. Lee, Growth and structural properties of m-plane ZnO on MgO (001) by molecular beam epitaxy, *Appl. Phys. Lett.*, 92, 233505 (2008).
- [2.80] W.-L. Wang, C.-Y. Peng, Y.-T. Ho, and L. Chang, Microstructure of a-plane ZnO grown on LaAlO₃ (001), *Thin Solid Films*, 518, 2967 (2010).
- [2.81] M. M.C. Chou, L. Chang, , H.-Y. Chung, , T.-H. Huang, J.-J. Wu, C.-W. Chen, Growth and characterization of nonpolar ZnO (10̄10) epitaxial film on γ-LiAlO₂ substrate by chemical vapor deposition, *J. Cryst. Growth*, 308, 412 (2007).
- [2.82] H. Lin, S. Zhou, H. Teng, J. Wang, Growth and in-plane optical

- anisotropy of crystalline quality enhanced non-polar m-plane ZnO(GaN) films on trenched (1 0 0) LiAlO₂ substrates, J. Cryst. Growth, 311, 456 (2009).
- [2.83] M. M.C. Chou, L. Chang, D.-R. Hang, C. Chen, D.-S. Chang and C.-A. Li, Crystal growth of nonpolar m-Plane ZnO on a lattice-matched (100) γ -LiAlO₂ substrate, Cryst. Growth Des., 9, 2073 (2009).
- [2.84] C.-H. Chen, J.-Y. Yu, T.-H. Huang, L. Chang and M. Chou, Epitaxial growth of ZnO on LiAlO₂ and LiGaO₂ substrates by chemical vapor deposition, ECS Trans., 28, 33 (2010).
- [2.85] Y.-T. Ho, W.-L. Wang, C.-Y. Peng, M.-H. Liang, J.-S. Tian, C.-W. Lin, and L. Chang, Growth of nonpolar (11 $\bar{2}$ 0) ZnO films on LaAlO₃ (001) substrates, Appl. Phys. Lett., 93, 121911 (2008).
- [2.86] Y.-T. Ho, W.-L. Wang, C.-Y. Peng, W.-C. Chen, M.-H. Liang, J.-S. Tian, L. Chang, Epitaxy of m -plane ZnO on (112) LaAlO₃ substrate, phys. status solidi (RRL), 3, 109 (2009).
- [2.87] Y.-T. Ho, W.-L. Wang, C.-Y. Peng, J.-S. Tian, Y. S. Shih, T.-C. Yen, L. Chang, Single domain nonpolar (13 $\bar{4}$ 0) ZnO on (114) LaAlO₃, phys. status solidi (RRL), 6, 114 (2012).
- [2.88] Y.-T. Ho, W.-L. Wang, C.-Y. Peng, W.-C. Chen, M.-H. Liang, J.-S. Tian, L. Chang, Substrate engineering of LaAlO₃ for non-polar ZnO growth, Thin Solid Films, 518, 2988 (2010).
- [2.89] K. Nakamura, T. Shoji and H.-B. Kang, ZnO film growth on (011 $\bar{2}$) LiTaO₃ by electron cyclotron resonance-assisted molecular beam epitaxy and determination of its polarity, Jpn. J. Appl. Phys., 39, L534 (2000).
- [2.90] V. Srikant, V. Sergo, D. R. Clarke, Epitaxial aluminum-doped zinc oxide thin films on sapphire: I, effect of substrate orientation, J. Amer. Ceram. Soc., 78, 1931 (1995).

- [2.91] E. R. Dobrovinskaya, L. A. Lytvynov, V. Pishchik, *Sapphire - Material, Manufacturing, Applications*, Springer (2009).
- [2.92] W. M. Yim and R. J. Paff, Thermal expansion of AlN, sapphire, and silicon, *J. Appl. Phys.*, 45, 1456 (1974).
- [2.93] P. Vennéguès, J. M. Chauveau, M. Korytov, C. Deparis, J. Zuniga-Perez, and C. Morhain, Interfacial structure and defect analysis of nonpolar ZnO films grown on R-plane sapphire by molecular beam epitaxy, *J. Appl. Phys.*, 103, 083525 (2008).
- [2.94] Y. J. Kim, Y. T. Kim, H.K. Yang, J.C. Park, J.I. Han, Y.E. Lee, and H.J. Kim, Epitaxial growth of ZnO thin films on R-plane sapphire substrate by radio frequency magnetron sputtering, *J Vac Sci Technol A* 15, 1103 (1997)
- [2.95] S.K. Han, S.K. Hong, J.W. Lee, J.Y. Lee, J.H. Song, Y.S. Nam, S.K. Chang, T. Minegishi, T. Yao, Structural and optical properties of non-polar A-plane ZnO films grown on R-plane sapphire substrates by plasma-assisted molecular-beam epitaxy, *J. Cryst. Growth*, 309, 121 (2007).
- [2.96] S. Yamauchi, H. Handa, A. Nagayama, and T. Hariu, Low temperature epitaxial growth of ZnO layer by plasma-assisted epitaxy, *Thin Solid Films* 345, 12 (1999).
- [2.97] Y. Liu, C. R. Gorla, S. Liang, N. Emanetoglu, Y. Lu, H. Shen, and M. Wraback, Ultraviolet detectors based on epitaxial ZnO films grown by MOCVD, *J. Electron. Mater.* 29, 69 (2000).
- [2.98] D.E. Cox, A.R. Moodenbaugh, A.W. Sleight, H.-Y. Chen, *Natl. Bur. Stand.*, 567, 189 (1980).
- [2.99] P. Pant, J.D. Budai, and J. Narayan, Nonpolar ZnO film growth and mechanism for anisotropic in-plane strain relaxation, *Acta Mater.*, 58, 1097 (2010).
- [2.100] G. Saraf, T. Siegrist, Y. Lu, Structural anisotropy in a-Mg_xZn_{1-x}O ($0 \leq x \leq 0.33$) films on r-sapphire, *J. Vac. Sci. and Tech. B*, 27, 1620 (2009).
- [2.101] S. K. Han, J.-H. Kim, S.-K. Hong, J.-H. Song, J.-H. Song, J. W.

- Lee, J. Y. Lee, S. I. Hong, T. Yao, Investigation of nonpolar $(11\bar{2}0)$ a-plane ZnO films grown under various Zn/O ratios by plasma-assisted molecular beam epitaxy, *J. Cryst. Growth*, 312, 2196 (2010).
- [2.102] J. W. Lee, S. K. Han, S.-K. Hong, J. Y. Lee, Investigation of initial growth and very thin $(11\bar{2}0)$ ZnO films by cross-sectional and plan-view transmission electron microscopy, *Appl. Surf. Sci.*, 256, 1849 (2010).
- [2.103] J. W. Lee, S. K. Han, S.-K. Hong, J. Y. Lee, T. Yao, Characterization of microstructure and defects in epitaxial ZnO $(11\bar{2}0)$ films on Al_2O_3 $(1\bar{1}02)$ substrates by transmission electron microscopy, *J. Cryst. Growth*, 310, 4102 (2008).
- [2.104] G. P. Dimitrakopoulos, Interfacial sources of extended defects in nonpolar and semipolar III-Nitride semiconductors, *J. Phys. Conf. Ser.*, 281, 012012 (2011).
- [2.105] J. Smalc-Koziorowska, G. Tsiakatouras, A. Lotsari, A. Georgakilas, and G. P. Dimitrakopoulos, The defect character of GaN growth on r-plane sapphire, *J. Appl. Phys.*, 107, 073525 (2010).
- [2.106] X. Han, J. Dai, C. Yu, Z. Wu, C. Chen, Y. Gao, Characterization of a-plane orientation ZnO film grown on GaN/Sapphire template by pulsed laser deposition, *Appl. Surf. Sci.* 256 4682 (2010)
- [2.107] J.-M. Chauveau, M. Laügt, P. Venneguès, M. Teisseire, B. Lo, C. Deparis, C. Morhain and B. Vinter, Non-polar a-plane ZnMgO/ZnO quantum wells grown by molecular beam epitaxy, *Semicon Sci. and Technol.* 23, 035005, (2008)
- [2.108] J.-M. Chauveau, C. Morhain, M. Teisseire, M. Laügt, C. Deparis, J. Zuniga-Perez, B. Vinter, (Zn, Mg)O/ZnO-based heterostructures grown by molecular beam epitaxy on sapphire: Polar vs. non-polar, *Microelectron. J.*, 40, 512 (2009).

第三章、 實驗方法

本章主要敘述所使用的薄膜製程、分析技術及相關設備，包含脈衝雷射蒸鍍系統、反射式高能電子繞射儀、原子力顯微鏡、高解析 X 光繞射儀、穿透式電子顯微鏡、光激發光光譜以及霍爾量測系統等，包括基本原理以及其儀器構造等。

3.1 鍍膜原理及方法

在包含濺鍍、化學氣相沉積、分子束磊晶等薄膜沉積技術中，脈衝雷射蒸鍍法特別適用於氧化物相關磊晶的基礎研究，其沉積量可輕易藉由控制雷射擊發數目所控制，並且其化學組成、熱力學環境，亦可分別藉由靶材、基板溫度、氣體流量與抽氣速率的調整，進行個別獨立的控制，若是搭載反射式高能電子繞射儀，更可以對磊晶過程的表面形貌進行即時監控，本節將針對本實驗所使用的機台進行介紹。

3.1.1 脈衝雷射蒸鍍(Pulsed laser deposition, PLD)

脈衝雷射蒸鍍技術乃藉由高能/高功率雷射照射於靶材表面，使靶材表面因吸收高能雷射而瞬間激發生成一高能羽狀電漿(plume)噴發至基板表面，進而達到沉積的目的。然而，由於雷射能量/功率/脈

衝時間以及靶材能隙、鍵結能的差異，雷射與靶材間的交互作用將包含熱過程(thermal process)與非熱過程(non-thermal process)。

當雷射光能量(E_{hv})小於材料鍵結能時(E_b)，雷射的照射對材料熱過程為主，使靶材表面溫度升高。若是雷射光能量(E_{hv})大於材料鍵結能時(E_b)，雷射將可以直接破壞靶材材料之鍵結。然而，當雷射能量大於材料之能隙時，仍有機會藉由激發其電子至反鍵結態，進而使其脫附；此外，若是以高功率短脈衝的雷射對材料進行照射，其熱效應將僅集中於靶材表面。因此，大多數脈衝雷射皆採用大於材料能隙之高功率短脈衝雷射進行沉積，藉由高功率雷射對靶材表面微小區域的瞬間汽化，縱使靶材包含著多種不同熔點/游離能的組成，仍能以相同的計量比轉移至基板表面進行沉積，因此，脈衝雷射蒸鍍技術被廣泛應用於複合氧化物的沉積應用上。

本實驗 ZnO 磚晶製程採用 Pascal Laser-MBE 系統(MC-LMBE-MAQ)搭載 KrF 準分子雷射($248\text{nm}, 1\sim3\text{J/cm}^2, 2\sim5\text{Hz}$)為激發源，以純度 99.99% 以上、緻密性 99% 以上的 ZnO 商用靶進行磊晶成長。

Pascal Laser-MBE 其架構如圖 3-1 所示。此系統採用雷射加熱系

統，搭載一支可於高氧壓操作的臨場監控的反射式高能電子繞射儀(*in-situ* RHEED)，並具備載入/載出腔體(load-lock chamber)以維持主腔體的真空度。

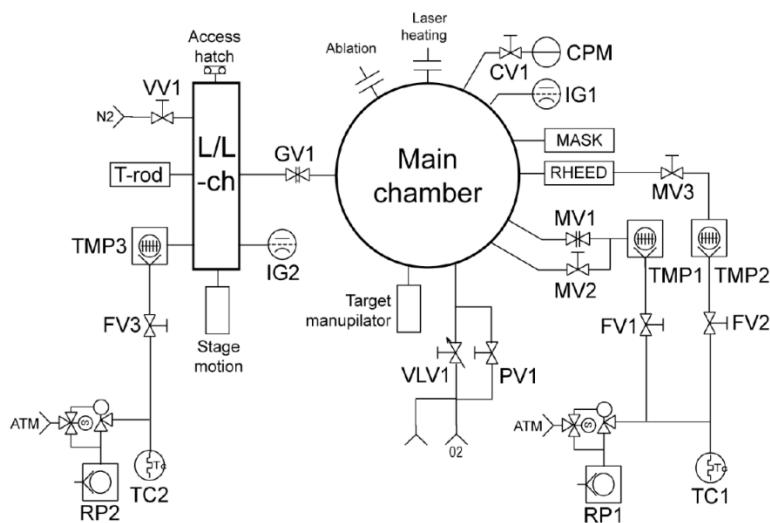


圖 3-1Pascal Laser-MBE 系統示意圖。

此系統之加熱模組示意如圖 3-2 所示，該系統以 808 nm 高功率雷射為加熱源，並且與高溫光學測溫計(pyrometer)同時對焦於承載盤(susceptor)上，輔以比例微分積分控制器(proportional–integral–derivative controller, PID)進行溫度控制。由於系統熱源來自襯托基板對雷射能量的吸收，故可加熱的最高溫度主要受限於承載盤的種類，本實驗以氧化處理後的鎳錠為承載盤，溫度極限大約可升至 900°C；

由於熱源為雷射，而主要的被加熱體只有承載盤以及相黏於另一側的試片，故其升降溫速率可超過 $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，且無須擔心加熱器本身的損耗。

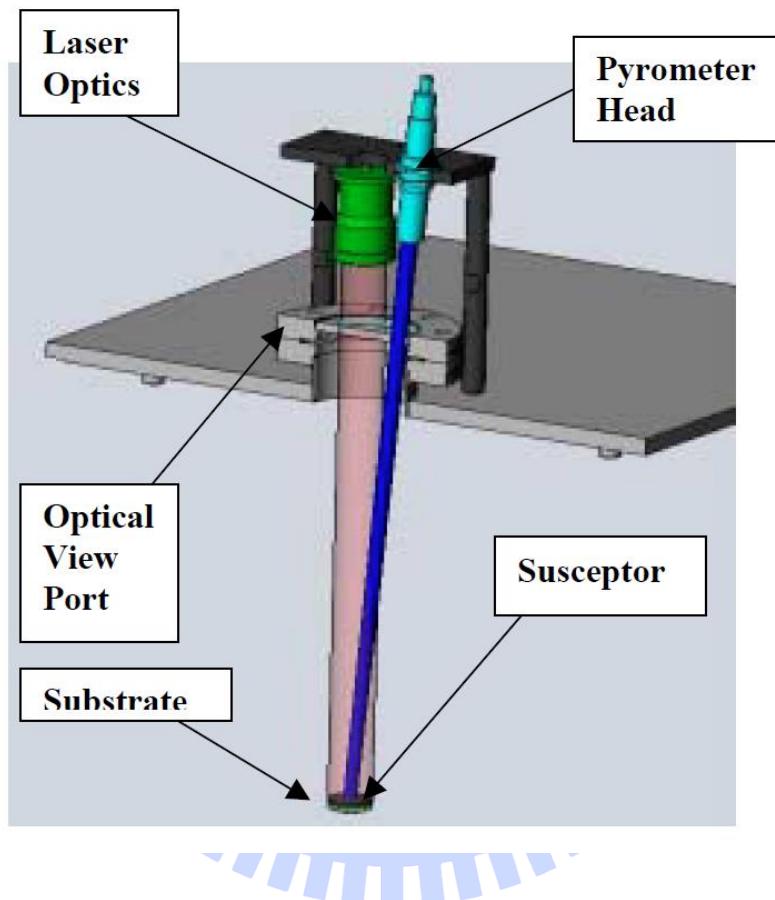


圖 3-2 二極體雷射加熱系統示意圖。

本系統除了載入/載出腔體以及主腔體各自搭載一套獨立的真空幫浦外，於 RHEED 之電子源以及出光口，各額外配置一台渦輪分子幫浦(turbo molecular pump)，如圖 3-3 所示；藉由這兩具額外的真空

幫浦，可確保主腔體真空壓力 <300 mtorr 時，熱燈絲電子源仍處於 10^{-7} torr 之超高真空環境，因此，本系統之 RHEED 於製程通入氣體時，仍可正常運作，以達到臨場監控表面形貌的目的。

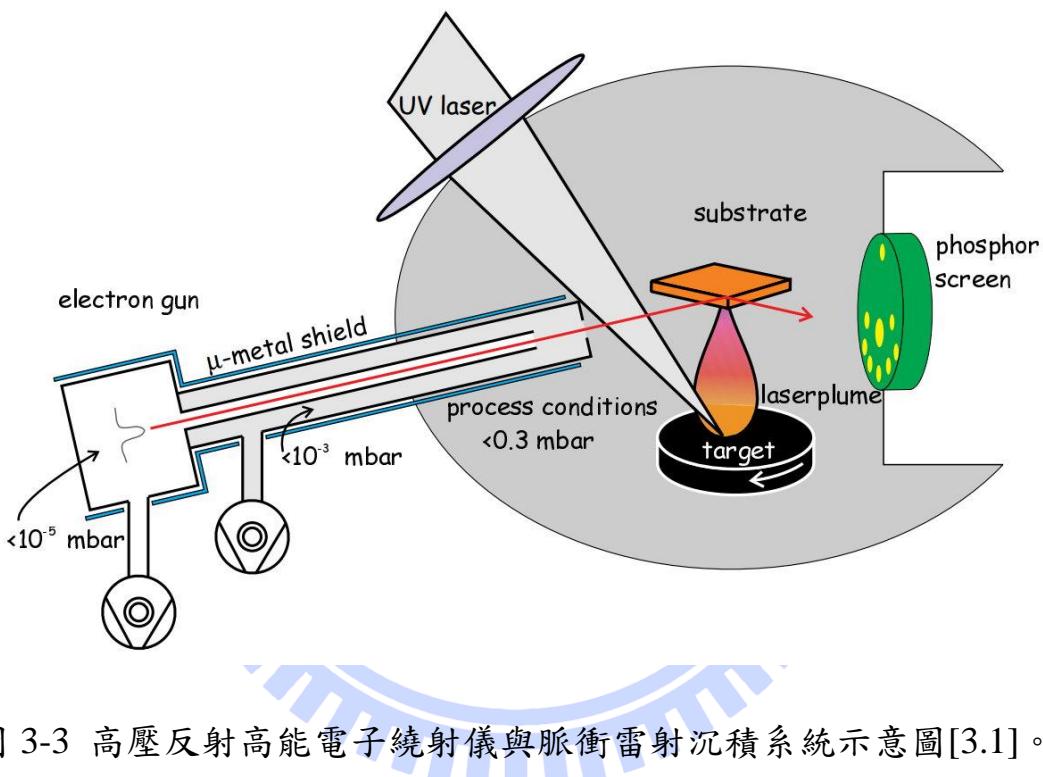


圖 3-3 高壓反射高能電子繞射儀與脈衝雷射沉積系統示意圖[3.1]。

3.1.2 基板處理

本實驗採用之基板為 R 面藍寶石基板，錯切(miscut)容忍度為 $\pm 0.02^\circ$ 。由於本系統之熱源為雷射加熱系統，其最大容許試片尺寸為

$1 \times 1\text{cm}^2$ ；基板以鑽石切割刀切割成適合尺寸後，將試片以丙酮清洗，放置於超音波清洗機 10 分鐘，接著直接以氮氣槍吹乾後，以銀膠黏接於承載盤上，再放置於加熱板上預先烘烤 30 分鐘。

待烘烤完畢後，將試片與承載盤置入載入/載出腔體預抽，最後，送入主腔體，將試片加熱至 $>850^\circ\text{C}$ 恒溫 30 分鐘進行熱清潔。此熱清潔的過程尤其重要，其過程如圖 3-4 所示，單純以丙酮清洗的基板，其表面仍存有許多污染微粒(圖 3-4(a))，經過超高真空清洗後，其表面微粒將會大幅降低(圖 3-4(b))，然而在真空升溫過程中，可明顯看到數次壓力升高之過程(圖 3-4(e))，這可能包含著銀膠、以及表面污染物的脫附過程；當基板經過 850°C 持溫的真空脫附過程後，可觀察到更平整且帶有階梯狀的表面(如圖 3-4(c))，此表面形貌於通入 1×10^{-2} torr 氧壓後，仍可穩定存在，如圖 3-4(d)所示，此即為開始製程前的基板表面形貌。

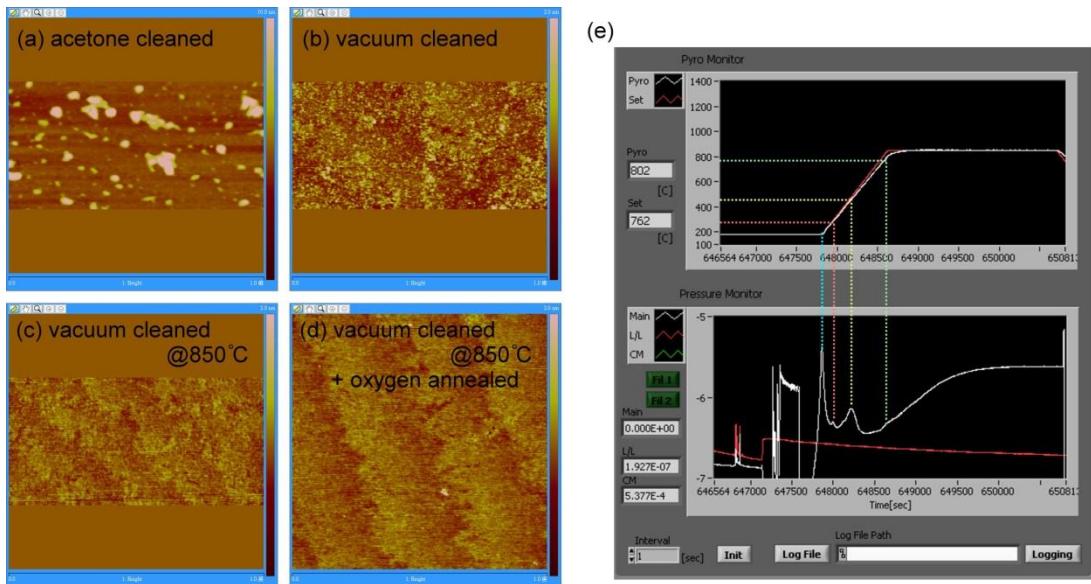


圖 3-4 基板經(a)丙酮、(b)真空、(c)超高真空熱脫附，(d)熱脫附後通入製程氧壓之表面，(e)基板於超高真空升溫過程之壓力變化。

3.3 表面形貌分析

本研究使用的表面形貌方法，包含以反射式高能電子繞射儀進行臨場監控，以及使用原子力顯微鏡對最後的表面形貌進行觀察，將於本節分別對其基本原理以及實驗需注意事項進行介紹。

3.3.1 反射式高能電子繞射(Reflection high-energy electron diffraction , RHEED)

反射式高能電子繞射的基本繞射原理如圖 3-5(a)與(b)所示，藉由電子與週期結構會產生繞射的特性，以 $<3^\circ$ 的入射角探查試片表面結構，其繞射訊號將顯示於螢光板上。

然而，由於是以極低的角度進行入射，故除了材料表面的晶格週期外，其表面形貌亦有可能會與 Ewald 球交互作用而影響其繞射圖樣。如圖 3-5(c)所示，對於極為平坦的表面來說，由於除了表面原子外，並無其他明顯特徵，單純表面週期與 Ewald 球交互作用後，其訊號將只會存在勞厄圓(Laue circle)上。然而，當表面存在著階梯或者二維的島狀結構，此形狀的結構將於倒空間存在柱狀的分佈(rods)，此倒空間柱(reciprocal rods)與 Ewald 球相交將使螢光面上出現垂直於表面的線條狀訊號，若是其表面結構存在特殊的晶面結構(例如量子點的晶面)，亦有可能出現沿著晶面法向量的繞射線條[3.2]。同時，隨著表面的逐漸粗糙，其繞射訊號將不僅只來自於表面週期，亦將伴隨電子束穿過表面結構所形成著穿透式繞射訊號。故表面形貌從極為平坦至極為粗糙，其 RHEED 圖形將會逐漸從勞厄圓，轉為線狀繞射訊號，最後成為穿透式繞射的點狀訊號。

反射式高能電子繞射除了會受到表面形貌影響其繞射圖形外，如圖 3-6 所示，其電子會被表面原子、二維島狀結構等因素而造成散射，進而影響到其繞射強度，若其成長模式為 FM (layer-by-layer)，則其繞射強度將會產生週期性的震盪，藉由其實監控其繞射強度，可達到

原子層級的磊晶控制。

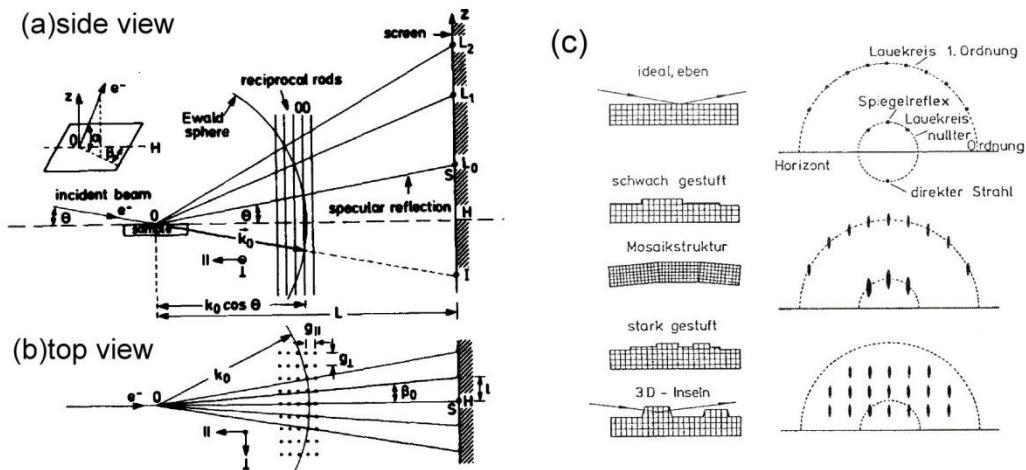


圖 3-5 (a)反射高能電子繞射儀基本原理示意[3.3]，(b)反射高能電子繞射圖形與表面形貌關係圖[3.4]。

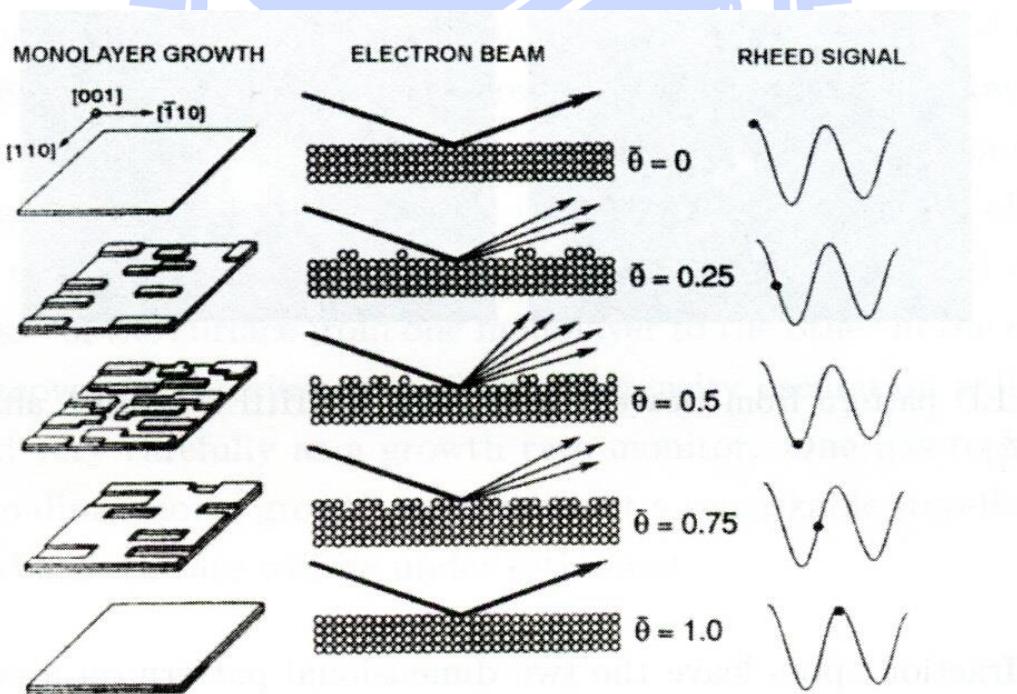


圖 3-6 反射高能電子繞射訊號強度與表面覆蓋度關係[3-5]。

本實驗所使用的反射式高能電子繞射槍為 Pascal Laser-MBE 所掛載之高壓反射式高能電子繞射槍，並以 20kV 之加速電壓進行操作。

3.3.2 原子力顯微鏡(Atomic force microscopy, AFM)

原子顯微鏡的基本原理如圖 3-7 所示，由 Lennard-Jones 位能圖可知，當原子與原子極為接近時，其兩者間作用力對兩者間距離極為敏感，藉由量測探針接近表面時，不同位置之受力情形，即可探測表面之形貌。

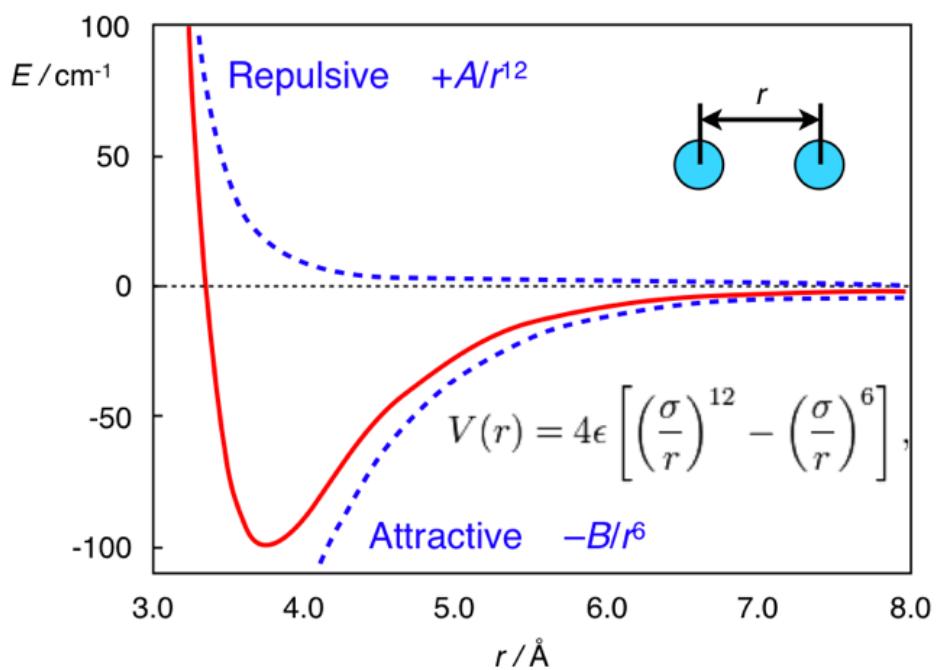


圖 3-7 原子力顯微鏡基本原理示意圖[3.6]。

一般依探測法分為接觸式、非接觸式以及敲觸式，本實驗所使用的方法為敲觸式；在敲觸模式下，探針會以特定頻率維持著上下的振動(頻率依探針懸臂材質而定)，當探針接近試片表面時，其震盪頻率將會因探針與原子間作用力而發生變化，藉由系統的回饋補償機制，藉由紀錄不同位置，相同振幅(受力)之探針高度，即可描繪出試片之表面形貌。

然而，此量測法有幾個注意事項：

- 原子力顯微術的解析度對探針尖端之曲率半徑與形狀極為敏感，故對於平坦、細微的表面，需儘可能使用尖銳的探針，若以較鈍的探針進行量測，其表面將無法被有效呈現，甚至若探針尖端因裂紋而呈現特殊形貌，其特殊的形貌亦將反應在量測結果上造成誤判，如圖 3-8 所示。

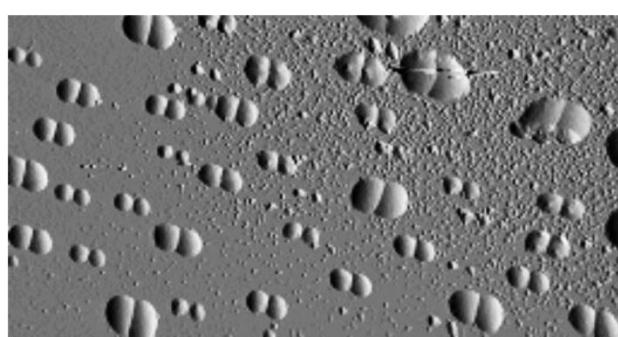


圖 3-8 原子力顯微影像因探針裂紋造成的偽像。

- 由於材料表面的吸附作用，試片放置於大氣環境下將於表面逐漸被污染，若要量測極為平坦的、極為微細的表面形貌，應盡可能於試片製備完成後馬上進行量測，圖 3-9 為相同試片，分別於製程結束以及放置一週後所量測的 AFM 影像。

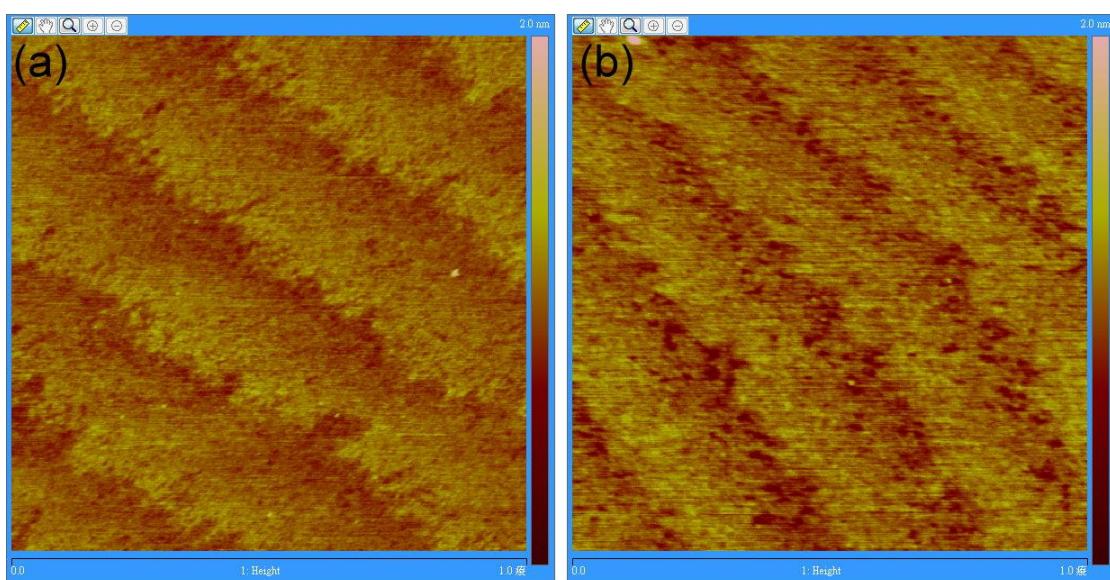


圖 3-9 (a) 製程結束 24 小時內觀察之表面形貌，(b) 製程結束放置一週後之檢測影像。

- 由於掃描探針對振動極為敏感，故應盡可能維持量測環境之寧靜，或者盡可能做好隔音；另外，若是儀器所接的電源品質不佳，將可能會於影像上觀察到如圖 3-10(a)般的週期性訊號，若試片表面極為平坦，無明顯形貌，此週期雜訊加上探針些許的拖曳，將可能如圖 3-10(b)般，令人誤以為是階梯狀

形貌，為了判別影像真偽，可藉由改變掃描速率、掃描範圍或者掃描方向，觀察其週期以及方向是否隨之改變，即可避免因儀器干擾所產生的誤導。

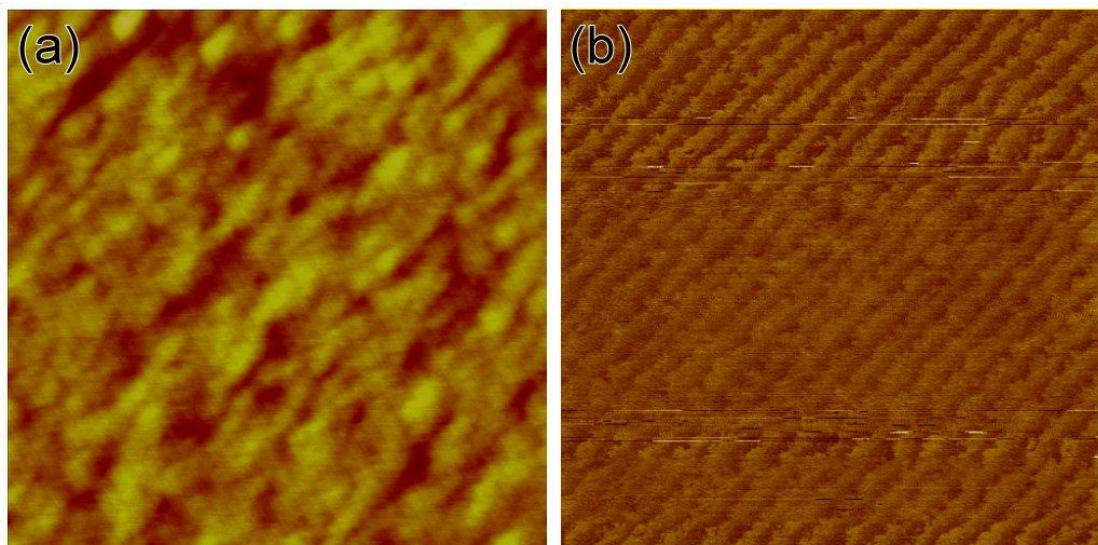


圖 3-10 (a)因電源干擾而造成的干擾紋路，(b)因電源干擾而易於誤判
之干擾紋路。

本實驗所使用之掃描探針顯微鏡為位於國家奈米實驗室之 Veeco D5000，最小解析度 $\sim 1.5\text{ nm}$ (X, Y 軸)、 $\sim \text{\AA}$ (Z 軸)，平均雜訊 $\sim 0.5\text{ \AA}$ 。探針為 BudgetSensors 之 Tap300Al-G 型敲觸式矽探針，針尖曲率半徑 $<10\text{ nm}$ 。

3.4 晶體結構分析

本研究使用高解析 X 光繞射儀與穿透式電子顯微鏡進行晶體結構的分析。藉由高解析 X 光繞射儀，本研究可以對磊晶薄膜各方向之結構、應力以及結晶品質進行有效的評估，並搭配穿透式電子顯微鏡實際探查其界面、缺陷行為。本節將分別對高解析 X 光繞射儀以及穿透式電子顯微鏡進行介紹。

3.4.1 高解析 X 光繞射儀器(High-resolution X-ray Diffraction, HRXRD)

3.4.1.1 基本原理

高解析 X 光繞射儀與一般 X 光繞射的基礎理論相同，都是以布拉格定律(Bragg's law)為基礎，然而，高解析 X 光繞射儀之試片基座通常具備 x , y , z , ω , χ , ϕ 等六個自由度(如圖 3-11 所示)，以探測不同方向之晶面，為了更明確的描述其繞射訊號之晶面之空間關係，其繞射原理可藉由圖 3-12 之示意圖來進行理解。

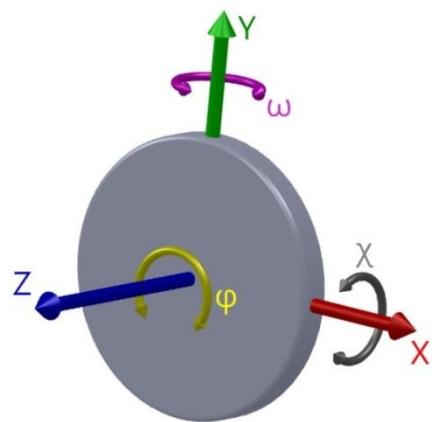


圖 3-11 高解析 X 光繞射儀之試片基座自由度示意，X 為平行光源方向， ω 為光源與試片之入射角，z 為基座法向量， ϕ 為基座法向量之旋轉，Y 為與 X, Z 之垂直方向， χ 為沿著 X 軸之前後傾斜。

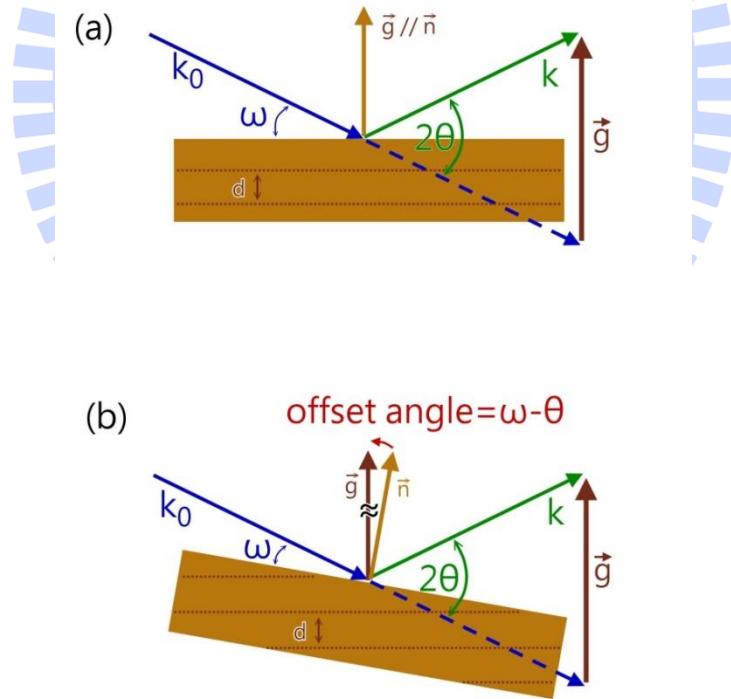


圖 3-12 X 光繞射原理示意圖，(a)繞射晶面平行於基座表面法向量，(b)繞射晶面與基座表面存在偏移角。

圖 3-12 中， \vec{g} 之方向為繞射晶面之法向量，大小為晶面間距(d)之倒數 $\frac{1}{d}$ ，而 \vec{k}_0 與 \vec{k} 分別平行於入射與繞射 X 光之方向，角度差為 2θ ，大小為 X 光波長之倒數 $\frac{1}{\lambda}$ ， ω 為 \vec{k}_0 與基座之夾角，基座之法向量為 \vec{n} 。在一般傳統 XRD 量測時，大多是 $\theta/2\theta$ 方式進行掃描(入射角 $\omega=\theta$)，此時其空間關係如圖 3-12(a)所示，探測到之法向量與基座法向量為平行的關係(\vec{g}/\vec{n})。而在量測具有方向性的晶體時，由於其訊號不同於一般粉末、多晶材料的隨機分佈，其繞射晶面常常僅存在於特定方向上，若探測到晶面時之方向關係如圖 3-12(b)所示，此時可得知其繞射晶面 \vec{g} 與基座法向量 \vec{n} 之偏移角為 $\omega-\theta$ 。

在其他自由度方面， χ 為控制試片之前後傾斜， ϕ 為試片基座本身之旋轉，若兩者搭配，可進一步瞭解結構之空間關係，甚至進行極圖之量測。而 x, y 分別可控制欲探測區域之水平與垂直位置， z 則為補償不同試片高度差異之用途，以防止試片/探測區域並非於光源/接收器焦點。

3.4.1.2 光學模組

有別於傳統 X 光繞射儀藉由金屬濾片降低額外的 $K\beta$ 特徵輻射強度，以及單純以狹縫控制光源發散與以及偵測器接收角，高解析 X

光繞射儀的光學模組示意如圖 3-13 所示。

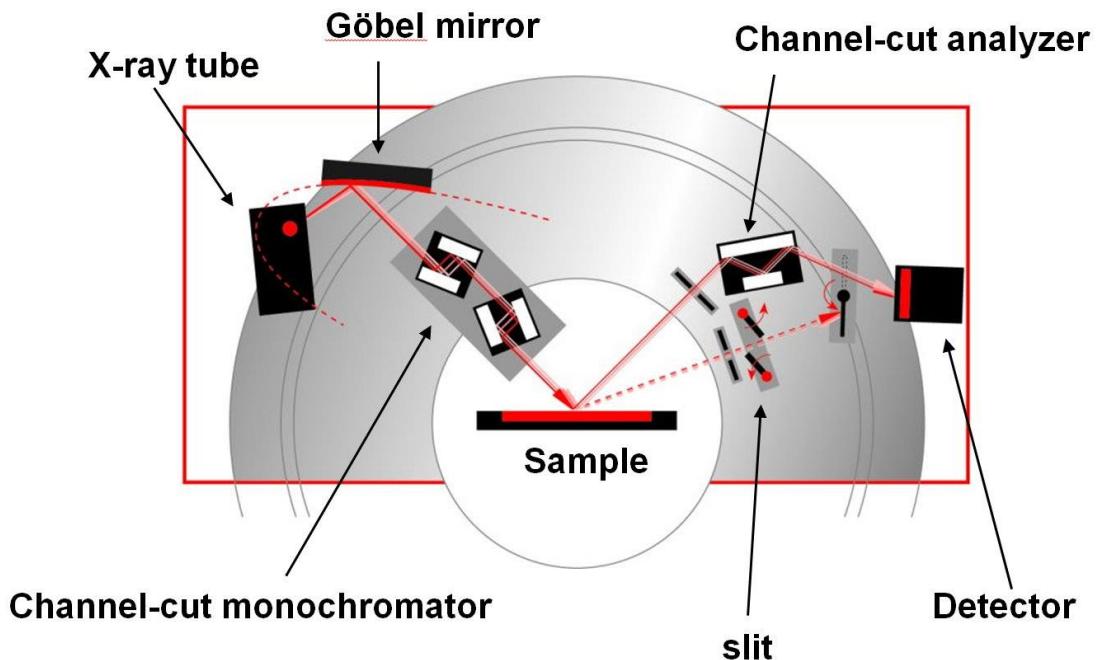


圖 3-13 高解析 X 光繞射儀常見之光學模組配置示意圖[Bruker]。

光源部份，高解析皆配備如圖 3-14(a)之光源聚焦器(Göbel mirror[3.7]或 Osmic® Max-Flux™)，藉由拋物面的光學反射多層膜，可以將 X 光管之發散光轉為高強度的平行光，並藉由如圖 3-14(b)不同波長存在不同的反射角差異，抑制 K_α X 光以外之背景訊號。

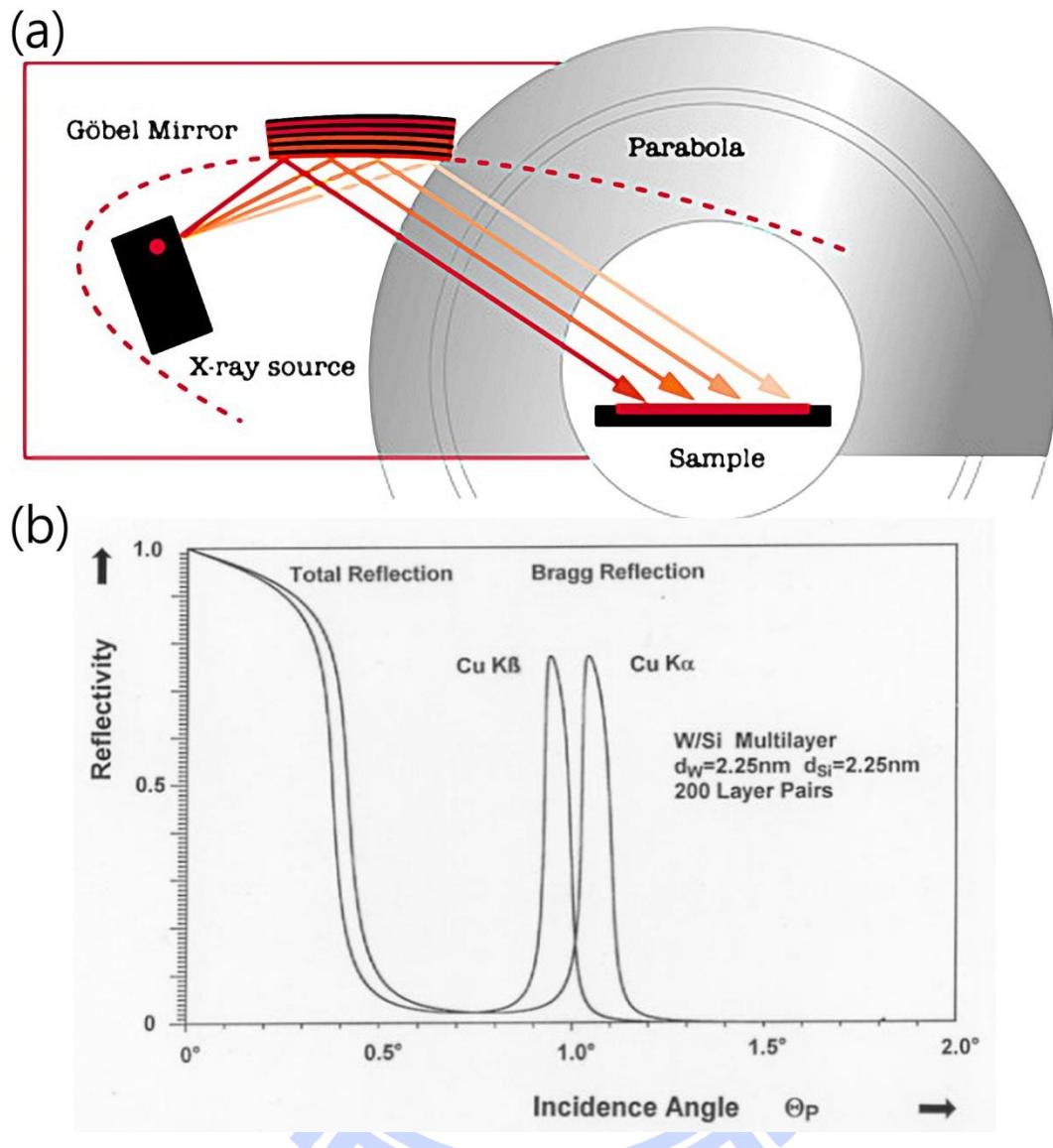


圖 3-14 (a)X 光光源聚焦器示意圖[Bruker]，(b)X 光聚焦器濾除背景雜訊原理示意圖。

除了光源聚焦器外，藉由單晶單光器(monochromator)以布拉格繞射的原理，可進一步將光源純化為 $K\alpha_1$ 單色光，其光源單色性($\Delta\lambda$)以及單光器所造成的強度衰減，依單光器的配置有所不同，本研究使用之單光器模組主要為 Bede D1 2nd ccc 模式以及 PANalytical Hybrid

monochromator。

接收器部份，高解析 X 光繞射儀除了可改變單狹縫、雙狹縫(anti-scatter slit)及平行版準直器(parallel plate collimator 或 soller)等配置外，亦可藉改由掛載單光分析器(crystal analyzer)，藉由布拉格繞射原理，進一步提昇其空間解析度。以單晶基板為例，圖 3-15 皆為使用 $\Delta\lambda=12\text{arcsec}$ 之單色光源所進行之分析，當偵測器使用狹縫模組時，儘管完美基板於倒空間為均勻的點狀分佈，會因狹縫可接收到 $\Delta 2\theta$ 範圍信號，然而，高品質單晶僅於特定 ω 範圍符合符合繞射條件，故使其繞射訊號於除了存在於原本 $\omega-2\theta$ 路徑上，額外出現 $\pm\Delta 2\theta$ 之分佈。此結果將導致 ω 發生偏斜時，仍收的到訊號，但是因掃描路徑偏移 $Q_x=0$ ，而使發生 ΔQ_z 的誤差。若偵測器掛載單光分析器，則可如圖 3-15(b)所示，抑制此種誤差的存在，故在磊晶的應力分析，以及倒空間量測時，除了光源需使用單光器避免額外背景光訊號產生的繞射外，亦須注意偵測器光學模組可能造成的判讀誤差。

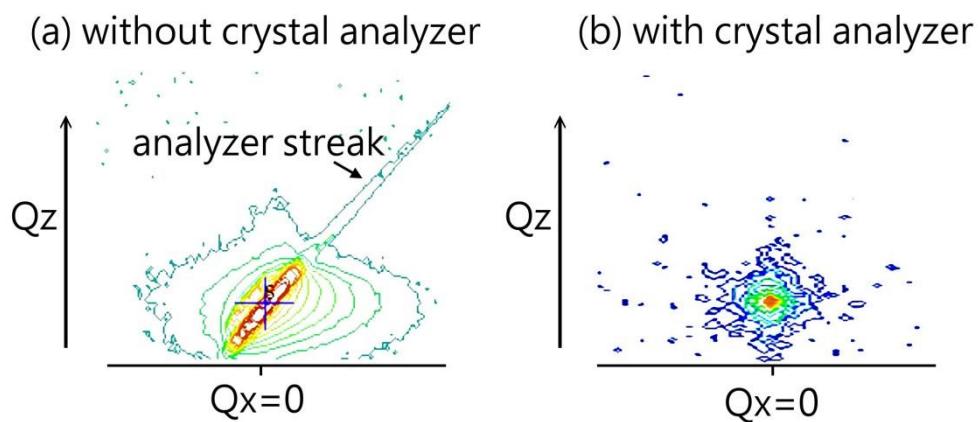


圖 3-15 高品質單晶基板使用(a)狹縫，(b)單光分析器之倒空間訊號分

佈圖。
 本實驗所使用的機台包含 PANalytical X'Pert Pro (MRD)、Bede D1 HR-XRD，以及 D8 DISCOVER，於 X 光全反射分析時，採用光源聚焦器+雙狹縫模組，低掠角全反射繞射實驗採用光源聚焦器+準值器模組，結晶性與結晶品質分析時採用單光器+雙狹縫模組，試片曲度以及倒空間量測採用光源單光器+單光分析器模組。

3.4.2 穿透式電子顯微鏡(Transmission electron microscopy, TEM)

由於磊晶成長的行為往往會反應在薄膜以及界面的缺陷行為上，本研究藉由穿透式電子顯微鏡進行薄膜以及界面之缺陷分析。

穿透式電子顯微鏡主要是藉由電子存在的波粒二象性，以電子束作為光源，並利用電磁線圈作為電磁透鏡，觀察電子與材料之交互作用下產生之繞射圖形以及影像，以進行結構的分析。

在電子束與晶體材料作用所產生的對比中，影像將因為電子波振幅以及相位的差異而產生對比，其中振幅對比主要來自於電子的散射，包含質量、厚度、原子序、以及電子與晶體的繞射皆會產生振幅對比；而相位對比則來自於電子束通過材料後產生的相位偏移相互干涉而產生。在晶體材料的缺陷分析中，最主要是藉由缺陷產生的繞射對比，以及晶體結構與多電子束產生的晶格對比來進行分析。

儘管可以藉由上述對比觀察到材料可能存在的缺陷，然而，為了進一步確認是何種結構缺陷，我們一般會藉由將試片沿著多種特定方向傾斜，藉著觀察影像於不同傾斜軸(不同 \mathbf{g} 向量)時對比的變化，鑑定特定缺陷所包含的位移向量，進而得知其缺陷種類。

為了得到特定 g 向量之繞射影像，我們將試片傾斜至雙束條件 (two-beam condition) 以進行缺陷分析，由於繞射對比強度會與缺陷布格向量以及雙束條件之 \mathbf{g} 向量有關，藉由如圖 3-16 中，六方晶主要差排布格向量 (**b**) 與低指數晶面向量 (**g**) 之關係，即可得求得影像中缺陷之位移向量。

Reflection	Burgers Vectors of perfect dislocations (× %)										
	[11̄20]	[1̄210]	[2110]	[1123]	[1̄213]	[2113]	[11̄23]	[1̄21̄3]	[211̄3]	[0003]	
1	10̄10	± 1	0	± 1	± 1	0	± 1	± 1	0	± 1	0
	01̄10	± 1	± 1	0	± 1	± 1	0	± 1	± 1	0	0
	1100	0	± 1	± 1	0	± 1	± 1	0	± 1	± 1	0
2	0002	0	0	0	± 2	± 2	± 2	± 2	± 2	2	± 2
3	10̄11	± 1	0	± 1	± 2	± 1	0	0	± 1	2	± 1
	10̄1̄1	± 1	0	± 1	0	± 1	± 2	± 2	± 1	0	± 1
	01̄11	1	± 1	0	± 2	± 2	± 1	0	0	1	± 1
	01̄1̄1	1	± 1	0	0	0	± 1	± 2	± 2	1	± 1
	1101	0	± 1	± 1	± 1	± 2	± 2	± 1	0	0	± 1
	11̄01	0	± 1	± 1	± 1	0	0	1	± 2	2	± 1
4	10̄12	± 1	0	± 1	± 3	± 2	± 1	± 1	2	3	± 2
	10̄1̄2	± 1	0	± 1	± 1	± 2	± 3	± 3	± 2	1	± 2
	01̄12	± 1	± 1	0	± 3	± 3	± 2	± 1	1	2	± 2
	01̄1̄2	± 1	± 1	0	± 1	± 1	± 2	± 3	± 3	2	± 2
	1102	0	± 1	± 1	± 2	± 3	± 3	± 2	1	1	± 2
	11̄02	0	± 1	± 1	± 1	± 2	± 1	± 2	3	3	± 2
5	11̄20	± 2	± 1	± 1	± 2	± 1	± 1	± 2	± 1	1	0
	12̄10	± 1	± 2	± 1	± 1	± 2	± 1	± 1	2	1	0
	2100	± 1	± 1	± 2	± 1	± 1	± 2	± 1	1	2	0
6	10̄13	± 1	0	± 1	± 4	± 3	± 2	± 2	± 3	4	± 3
	10̄1̄3	± 1	0	± 1	± 2	± 3	± 4	± 4	± 3	2	± 3
	01̄13	1	± 1	0	± 4	± 4	± 3	± 2	4	3	± 3
	01̄1̄3	1	± 1	0	± 2	± 2	± 3	± 4	2	3	± 3
	1103	0	± 1	± 1	± 3	± 4	± 4	± 3	4	2	± 3
	11̄03	0	± 1	± 1	± 1	± 3	± 2	± 3	2	4	± 3
7	11̄22	± 2	± 1	± 1	± 4	± 3	± 1	0	1	3	± 2
	112̄2	± 2	± 1	± 1	0	± 1	± 3	± 4	± 3	1	± 2
	12̄12	± 1	± 2	± 1	± 3	± 4	± 3	± 1	0	1	± 2
	12̄1̄2	± 1	± 2	± 1	± 1	0	± 1	± 3	0	3	± 2
	2112	± 1	± 1	± 2	± 1	± 3	± 4	± 3	± 3	0	± 2
	21̄12	± 1	± 1	± 2	± 3	± 1	0	± 1	± 1	4	± 2

圖 3-16 六方晶之完整差排與主要低指數晶面乘積 [3.8]。

本研究所使用之穿透式電子顯微鏡包含 Philips Tecnai 20 以及 JEOL JEM-2010F。TEM 試片包含以手磨以及 Focused ion beam (FIB)

等方式進行製備。

手磨部分，將試片切割至 $2 \times 5\text{mm}^2$ 尺寸後，以 G1 膠將其與相同尺寸之矽基板對貼，並置於加熱板使 G1 膠固化。固化後，將此試片以熱融膠固定於載玻片上，先行以鑽石砂紙研磨、拋光出第一個基準面，之後加熱取下試片，再度以熱融膠將基準面固定於 Tripad 上，藉由鑽石砂紙逐漸將試片磨薄，此時需注意將試邊邊緣溢出之熱融膠先行去除，以免研磨過程產生的熱融膠碎屑刮傷試片。

隨著試片逐漸磨薄，藉由 Tripad 控制斜率，將試片磨至契型，待契型邊緣之矽基板已略為透出紅光後，將此磨薄的試片以 AB 膠固定於銅環上，並藉由丙酮將試片熱融膠去除，最後再以 Gatan Model 691 Precision Ion Polishing System 離子剪薄機進行最後的修整以及表面的拋光，即完成橫截面 TEM 試片的製作。

FIB 試片方面，先於表面鍍上白金保護層，之後先以大電流吃出基本的骨架，之後再以小電流逐漸將試片削薄至 100 nm 以下，最後於立體顯微鏡下將試片取出置放於銅網上。

不論是以何種方式進行製備，置備前，皆需先以 XRD 確定其 in-plane 方向，以方便沿著預期的方向進行觀察。

3.5 物理特性分析

在 ZnO 的光、電性質方面，本研究以光激發光譜探查 ZnO 之載子復合行為，並藉由霍爾量測儀量測其載子濃度與遷移率。

3.5.1 光激發光光譜(Photoluminescence , PL)

為了研究材料中的載子復合/光輻射過程，本研究藉由光激發螢光光譜進行研究，藉由外來光源照射於待測樣品表面使載子激發，再藉由分析樣品所輻射之光譜，以瞭解材料中載子之復合行為。本研究使用 Triax 320 進行光激發光譜實驗，其激發光源為 Hg-Cd 雷射(325 nm)，並藉由氮氣壓縮機將樣品降至 12K 以進行量測。

3.5.2 霍爾量測(Hall measurement)

由於移動中的帶電荷粒子會被磁場偏轉，霍爾效應乃藉由量測被偏折載子所造成的電位差，進而得知樣品之載子類別、濃度以及其載子遷移率。

若受測樣品為薄膜，則可藉由 van der Pauw 法進行量測，此方法只需將探針(接點)接於試片四個角落，並提供一平行於試片法向量之磁場，藉由交互提供/量測試片對角線之電流/電壓，即可得到薄膜樣品之載子類別、濃度以及載子遷移率。此量測法需注意探針與試片間

需為良好的歐姆接觸，並確定薄膜具有均勻的厚度，量測時應注意試片溫度之均勻性，並避免光害可能造成的光導/光伏效應。

本研究所使用之霍爾量測系統為 ACCENT HL5500 Hall measurement system，其配備一組磁場強度為 0.3T 之磁鐵。

參考文獻

- [3.1] J. Klein, C. Höfener, L. Alff and R. Gross, In situ monitoring of the growth of oxide thin films at high oxygen pressure, *Supercond. Sci. and Technol.*, 12, 1023 (1999).
- [3.2] J.W. Lee, D. Schuh, M. Bichler, G. Abstreiter, Advanced study of various characteristics found in RHEED patterns during the growth of InAs quantum dots on GaAs (001) substrate by molecular beam epitaxy, *Appl. Surf. Sci.*, 228, 306 (2004).
- [3.3] W. Braun, *Applied RHEED : Reflection High-Energy Electron Diffraction During Crystal Growth*, Springer (1999).
- [3.4] M. Henzler and W. Gopel; "Oberflächenphysik des Festkörpers", Teubner Studienbucher, Stuttgart (1994).
- [3.5] M. Ohring, *The Material Science of thin films*, Academic Press (1992).
- [3.6] http://www.cambridgemedchemconsulting.com/resources/molecular_interactions.html
- [3.7] M. Schuster, H. Göbel, X-ray analysis apparatus with a graded multilayer mirror, US Patent No.006226349B1 (2001).
- [3.8] T. Yao and S.-K. Hong (Eds), *Oxide and nitride semiconductors – Processing, properties, and application*, Springer (2009).

第四章、 氧化鋅磊晶薄膜

本章主要針對 ZnO 於 R 面藍寶石基板之磊晶成長行為進行討論，包含溫度對磊晶成核、成長行為的影響，以及磊晶薄膜的結晶異向性等，本章都將逐一討論。

4.1 氧化鋅磊晶薄膜之成長演變

藉由 *in-situ* RHEED，本實驗可於 ZnO 沉積過程中，進行臨場監控，有別於一般晶格匹配磊晶，ZnO 於 R 面藍寶石基板的成長過程中，極難觀察到電子束強度隨著層與層的堆積所產生的強度震盪變化，但是由於迥異的結構，其 RHEED 圖形卻可看到隨著 ZnO 的沉積，出現明顯的轉變。其最顯著的演變過程如圖 4-1 所示，開始沉積前，可看到清晰的基板繞射圖形，隨著 ZnO 開始沉積，基板的圖形會逐漸變淡，而 ZnO 的點狀圖形會逐漸顯露，之後隨著厚度的持續增加，ZnO 的圖形會逐漸再轉變為線條狀。不管是何種製程條件(包含改變壓力、溫度)，這整個轉變過程皆明確的存在於各種 ZnO 磊晶過程中，但是值得注意的是，在不同的基板沉積溫度，其轉變所需的雷射 pulse 數並不相同；由於基板的溫度不僅會對成長機制產生影響，也會顯著的影響沉積速率，為了確實瞭解不同溫度對 ZnO 磊晶產生的差異，

本研究分別於 350、450、550、650、750、850°C 的基板溫度沉積 1200-pulses 的 ZnO，藉由 X 光全反射法量測其膜厚與表面粗糙度的區別；另一方面，為了防止各種可能影響沉積速率的變數存在，這些試片於同一天完成，沉積時，每一片試片皆轉動至乾淨的視窗位置，以防止隨著沉積過程，雷射視窗被污染而影響到沉積速率；並且為了防止隨著使用時數所可能產生其他降低沉積速率的變數，試片製備順序為 850°C → 650°C → 750°C → 450°C → 550°C → 350°C，並未依照高溫至低溫或低溫至高溫的順序製備，以免因為雷射功率的衰減影響沉積速率趨勢的判讀。

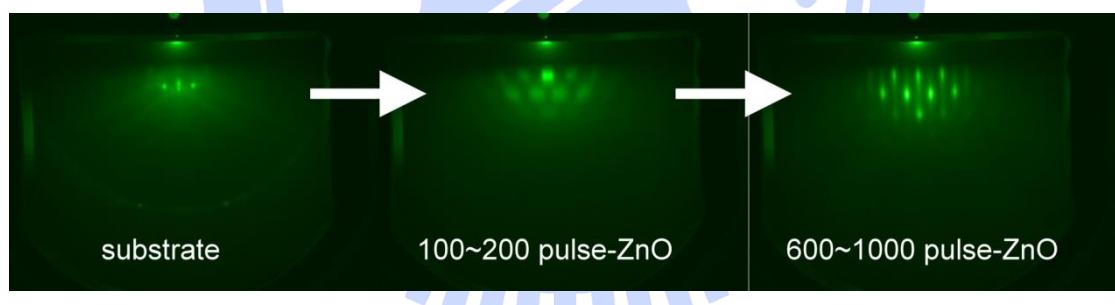


圖 4-1 ZnO 沉積於 R 面藍寶石基板之主要演變示意圖。隨著 ZnO 之沉積，RHEED 圖形會從基板演變成點狀繞射圖形，再逐漸演變成線狀(此 RHEED 圖形為 450°C 沉積之 ZnO 磚晶)。

不同沉積溫度之結果如圖 4-2 所示，850°C 沉積的 ZnO 具有最低的成長速率與最粗糙的表面，推測是此溫度已超過 ZnO A 面的粗化

溫度(roughening temperature)。而 $350^{\circ}\text{C} \sim 750^{\circ}\text{C}$ 之 ZnO 磷晶膜，儘管其厚度並不相同，但是皆具有相似的表面粗糙度，但是厚度的變化卻可以發現大約於 600°C 出現明顯的轉折， 350°C 至 550°C 之膜厚隨著沉積溫度的升高而逐漸減少，而當沉積溫度超過 600°C ，其膜厚卻趨近於定值。由於脈衝雷射蒸鍍的沉積過程中，沉積速率=吸附量-脫附量，而脫附速率(R_{des})為為溫度的函數($R_{\text{des}} = Ae^{(-E_a^{\text{des}}/kT)}$)，ZnO 於 600°C 以下時，成長速率隨著溫度升高而遞減，然後卻在 600°C 以後趨向於定值，為更深入瞭解此溫度是否為成長機制的轉換溫度，本研究以 450°C 與 750°C 設為低溫與高溫成長溫度，深入研究低溫與高溫 ZnO 於 R 面藍寶石基板的成長過程。

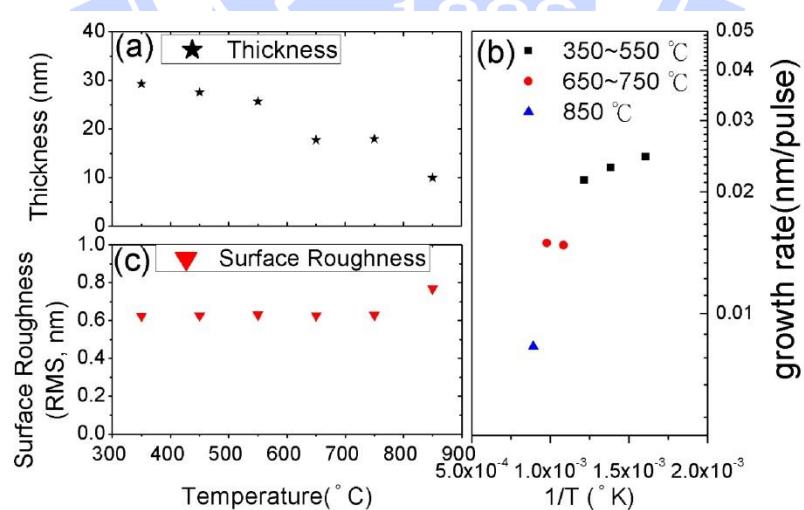


圖 4-2 1200-pulse ZnO 於不同沉積溫度之(a)薄膜厚度、(b)沉積速率、(c)表面粗糙度。

4.2 成核

針對成核之探討，分別在 750°C(高溫)與 450°C(低溫)的兩個基板溫度沉積 ZnO，成長於 750°C 與 450°C 的氧化鋅臨場 RHEED 影像如圖 4-3 所示。因初始沉積階段，不一定形成連續膜而有厚度，以下將以脈衝數表示沉積量。

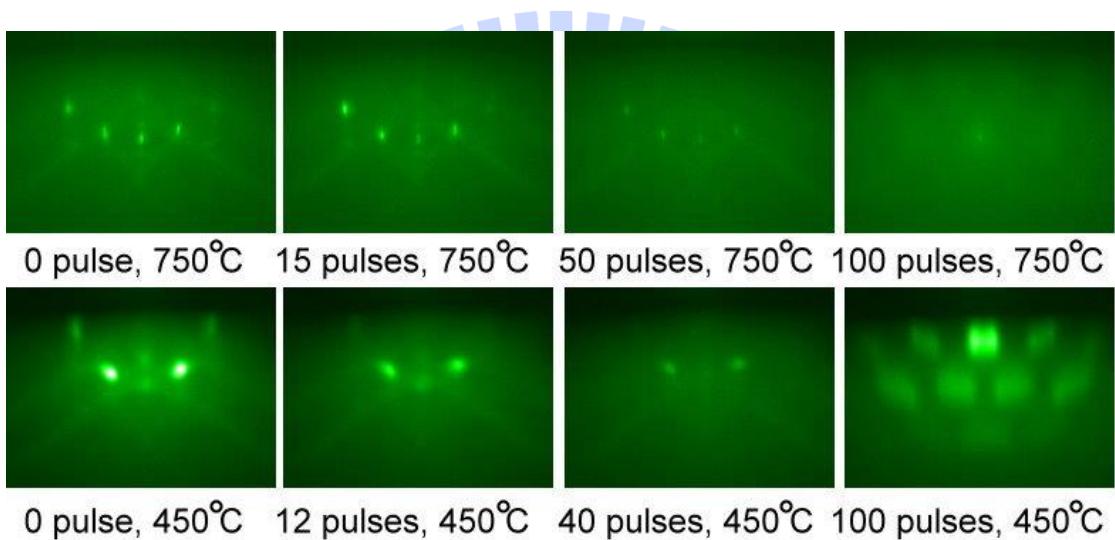


圖 4-3 ZnO 於 750°C 與 450°C 成長初期之 RHEED 圖像演變。

不論是高溫還是低溫的成長條件，隨著雷射的擊發，基板的繞射強度會隨之逐漸降低，且其強度的下降速率，LT-ZnO 有著比 HT-ZnO 更快的下降速率，沉積 15 pulses 的 HT-ZnO 使基板的繞射強度下降 34%，但是 12 pulses 的 LT-ZnO 已使基板繞射強度下降超過 50%。後

續的演變速率也有著相同的差異，HT-ZnO 大約至 100 pulses 的沉積量時，其基板的繞射訊號才被完全掩蓋，甚至需沉積至 200 pulses 的沉積量，才能觀察到較明顯的 ZnO 訊號，然而，LT-ZnO 於 100 pulses 的沉積量，已可清楚看到 ZnO 的繞射圖形。儘管這演變速率可能與低溫有著較高的沉積速率相關，但是沉積完成後若繼續持溫，其繞射圖形並不會發生明顯的變化，反而是在降溫的過程中，其圖形出現了些微的改變，如圖 4-4 所示。

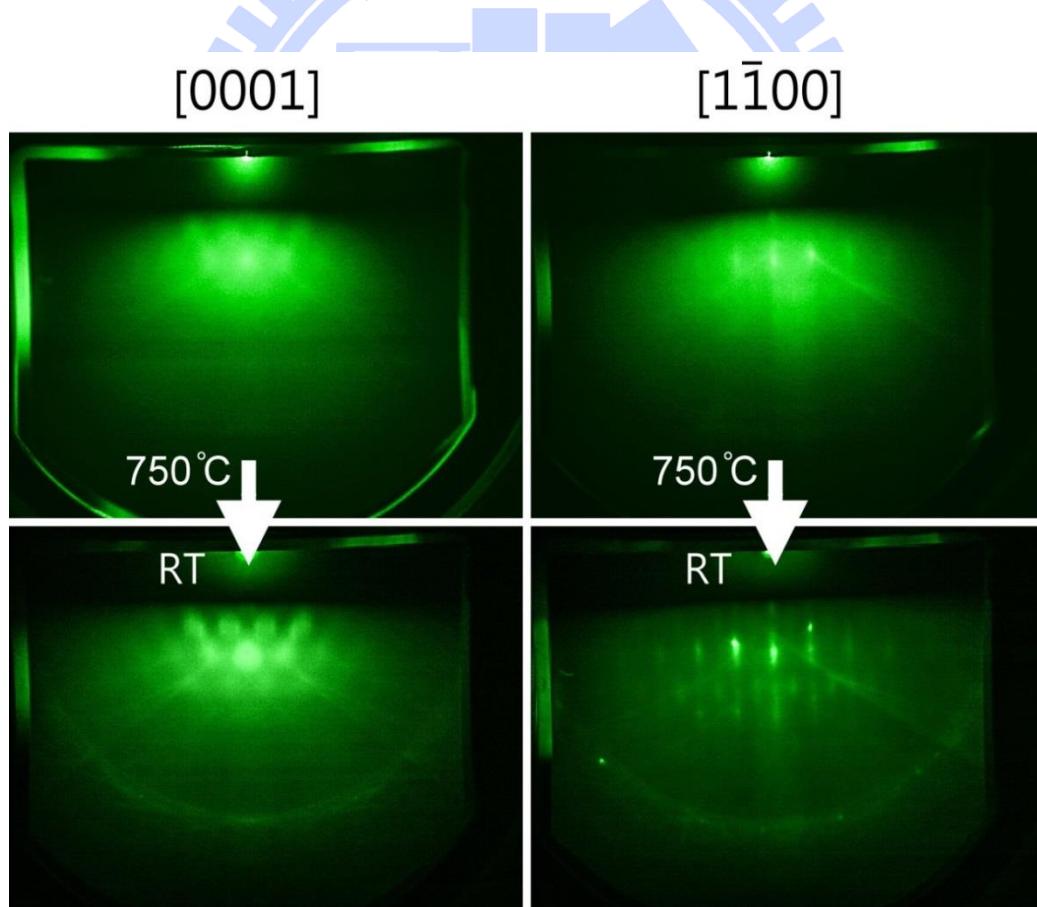


圖 4-4 100-pulse ZnO 沉積於藍寶石基板，降溫前後之影像可看到明顯之區別。

圖 4-4 為沉積 100 pulses 之 HT-ZnO 薄膜 RHEED 圖型，左右分別為電子束沿著 $[0001]_{\text{ZnO}}$ 與 $[\bar{1}00]_{\text{ZnO}}$ 方向，上下則分別為沉積溫度以及降至室溫後擷取的圖形。不管是從哪個方向進行觀察，儘管高溫時的 ZnO 繞射訊號尚不清楚，但是降至室溫時，卻都顯露出清楚的 ZnO 訊號，甚至，在 $[\bar{1}00]_{\text{ZnO}}$ 室溫擷取的圖形中，可以觀察到額外的繞射訊號，此訊號與 Zhang 等人於 A 面 ZnO 同質磊晶實驗所觀察到的(1×2)表面重構圖形相似[4.1]，然而，該重構表面是發現於 ZnO 已階梯流(step flow)方式成長時特有的表面特徵；在過去的研究中，韓國 Lee 等人亦曾針對 ZnO 的初始成長做過研究，認為 ZnO 於 R 面藍寶石基板的初始為 VW 模式[4.2, 4.3]，儘管法國 Chauveau 的研究團隊也認為 A 面 ZnO 於 R 面藍寶石之初始成長與一般 c 面 ZnO 的 3D 成核模式有著差異[4.4]，但是仍沒有任何文獻觀察到 ZnO 是否可能於 R 面藍寶石基板已階梯流的模式進行成長，為了確實觀察 ZnO 於 R 面藍寶石基板的初始成長行為，且已知在 <15 pulses 的沉積量，其基板表面已有東西覆蓋上去，本研究接著以 25-、50-、100-與 200-pulse 的 ZnO 進行 AFM 表面形貌的觀察，瞭解 ZnO 於不同溫度下沉積之初始成長行為，其結果如圖 4-5 所示。

圖 4-5 中，(a)-(d)為高溫成長的氧化鋅(HT-ZnO)，(e)-(g)為低溫成長的氧化鋅(LT-ZnO)，箭頭方向為 $[000]_{\text{ZnO}}/\!/[\bar{1}0\bar{1}\bar{1}]_{\text{sapphire}}$ ；於圖 4-5(a)-(c)中，可清楚觀察到 HT-ZnO 表面為階梯狀形貌，但是其階梯狀形貌隨著氧化的沉積量增加而逐漸消失，至 200 pulses 沉積量時，RHEED 已可直接清楚觀察到 ZnO 的繞射訊號，而其表面也於此沉積量時，失去階梯狀形貌的特徵。而在低溫成長的條件下，LT-ZnO 之初始成核階段卻是呈現 3D 島狀形貌，並未如同 HT-ZnO 存在著明顯的階梯形貌；隨著沉積量的增加，LT-ZnO 亦逐漸演變成連續膜。

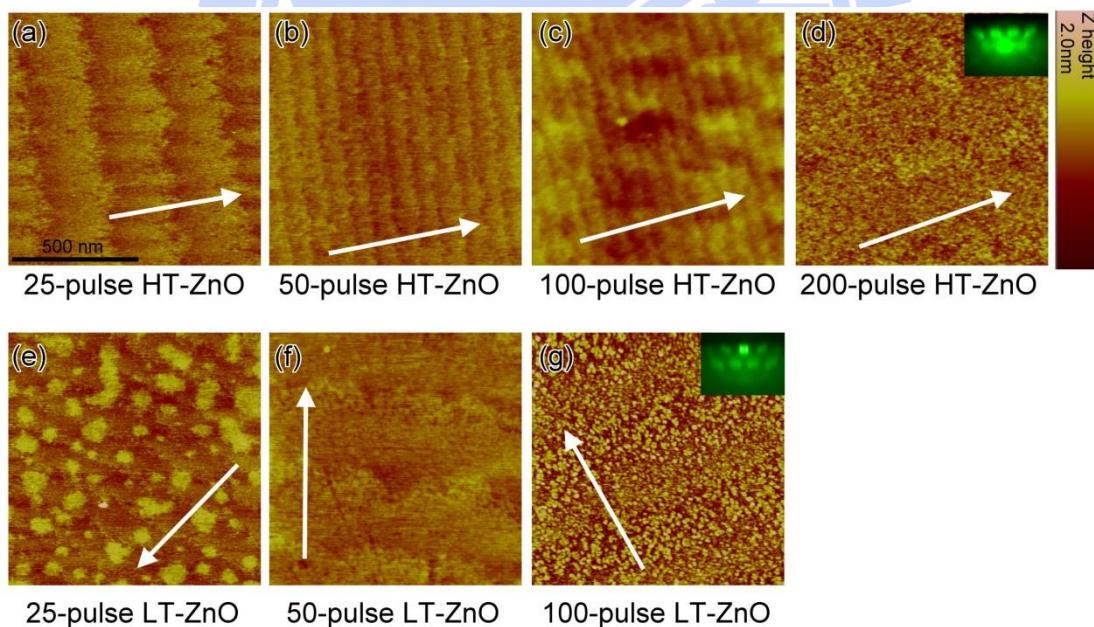


圖 4-5 AFM 影像。(a)25 pulses、(b)50 pulses、(c)100 pulses、(d)200 pulses 之 ZnO 於 750°C 沉積於藍寶石基板之表面形貌，(e)25 pulses、(f)50 pulses 及(g)100 pulse 之 ZnO 於 450°C 沉積於藍寶石基板之表面形貌。

為了清楚觀察高溫與低溫氧化鋅於初始階段的差異，基板、高溫氧化鋅、低溫氧化鋅之 AFM 形貌與 RHEED 圖形整理於圖 4-6 所示，圖 4-6(a)為基板之 AFM 與 RHEED 圖形，其斷面剖視圖如 Section (a) 所示，台階高度約為 0.3nm，恰巧約略等同於藍寶石基板的晶面間距 (0.348nm)；圖 4-6(b)和(c) 顯示高溫氧化鋅從成核演變成連續膜的變化，圖 4-6 (d)→(e)則顯示低溫氧化鋅的變化；HT-ZnO 之成核階段仍維持著階梯狀形貌，但是台階高度已縮小為 0.16nm(約略等同於 ZnO A 面的晶面間距 0.163nm)，且階梯平台寬度亦從原本基板的~250nm 縮小至~80nm，而 LT-ZnO 方面，其表面佈滿了~30nm 寬，0.3~1.5nm 高的核種；不論是高溫還是低溫沉積的 ZnO，當 *in-situ* RHEED 已可於成長溫度直接觀察到 ZnO 的繞射訊號時，降至室溫取出之試片皆已成為無特殊特徵的連續膜形貌。

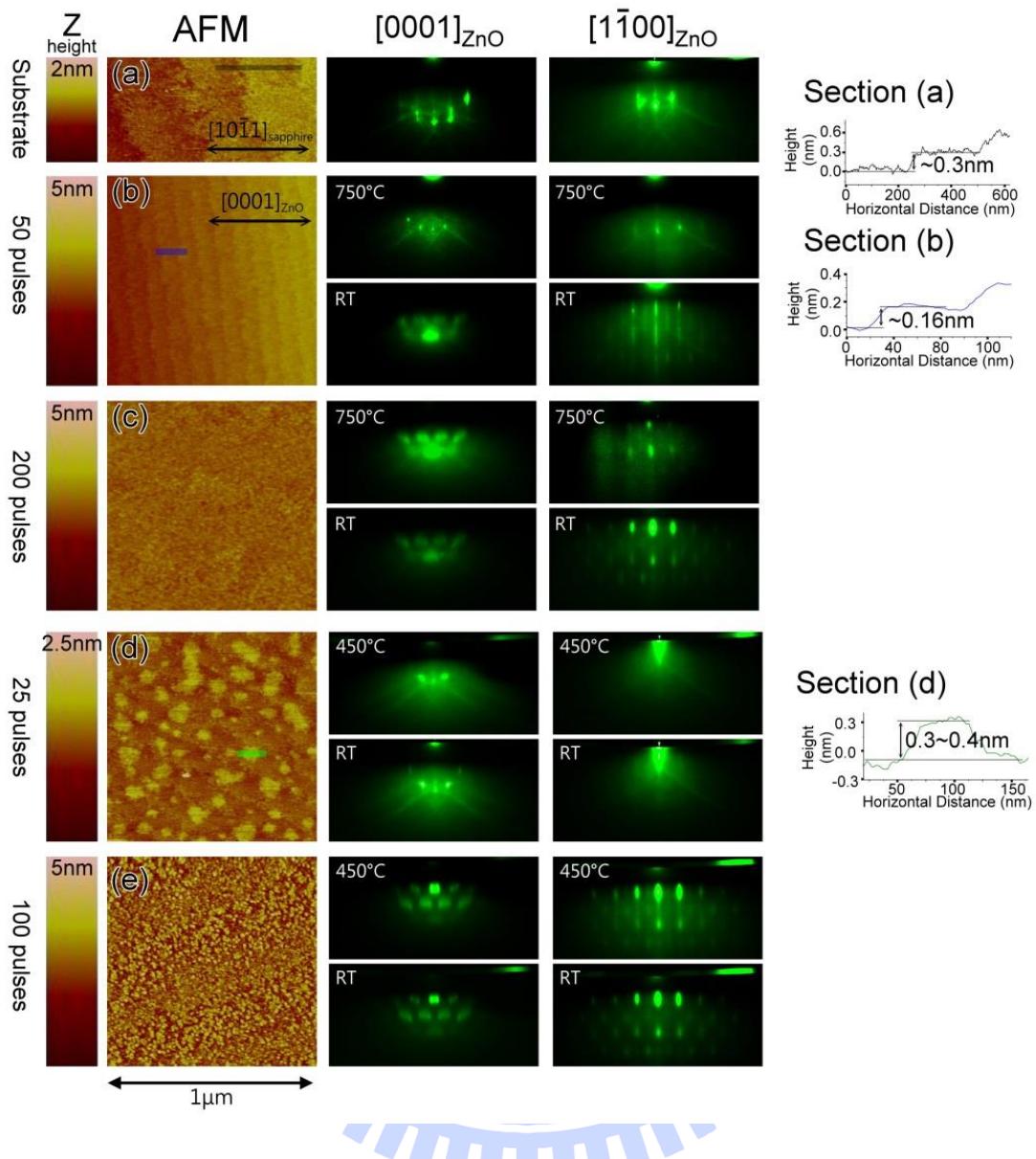


圖 4-6 (a)基板、(b)50-pulse HT-ZnO、(c)200-pulse HT-ZnO、(d)25-pulse LT-ZnO、(e)100-pulse LT-ZnO 之 AFM 表面形貌以及沿著// c_{ZnO} 與 $\perp c_{\text{ZnO}}$ 方向之 RHEED 圖形。Section (a)、(b)、(d)分別為(a)、(b)與(d)圖中黑、藍、綠線範圍之截面高度曲線。

比較後可發現，高溫與低溫的成長條件對於 ZnO 於 R 面藍寶石

的成長，最大的差別主要在初始成長的階段，隨後都會逐漸轉為平坦的連續膜，然而為何會有這差異，以及為何階梯流會消失，這是初始成長階段最值得討論的議題。

薄膜的成核過程中，如圖 4-7 所示，其總能量為總過飽和度 (supersaturation, $n\Delta\mu$) 與總表面能 ($\Sigma\sigma A$) 變化的合，其中 n 為原子(分子)數量， $\Delta\mu$ 為化學勢 (chemical potential)，與壓力、濃度、過冷度相關， σ 為單位面積表面能， A 為面積。

當核種具有 n 個粒子時，其總降低能量為正比於 $n\Delta\mu$ ，但是會伴隨著增加因為核種表面積 A 的表面能，故整體自由能 ΔG 為 n 的函數。若 $\Delta G(n) < \Delta G^*$ 時，核種縮小尺寸可降低的表面能將大於成長所降低的化學勢，因而核種無法穩定存在；唯有當 $\Delta G(n) > \Delta G^*$ 時，核種才能藉由成長降低表面能，故成核時，核種存在一臨界尺寸，唯有大於該臨界尺寸的核種才能穩定存在。

一般來說，由於在台階邊緣成核所額外增加的表面能較低，故材料於台階邊緣成核、成長將會比在平台上成核容易許多；然而，在脈衝雷射的成長機制中，每一次雷射噴發瞬間所生成的 plume 具有及高的過飽和度，而在雷射噴發後，其過飽和度又會快速的下降，如圖

4-8 所示，其過飽和度的最高點甚至可能有著高達 $10\mu\text{m}/\text{s}$ 的成長速率 [4.5,4.6]，在過飽和度如此高的條件下，2D 成核將會大量生成，而於噴發後過飽和度下降時，較小尺寸的核種將因為不穩定而分解，僅留下較穩定的核種[4.6, 4.7]。

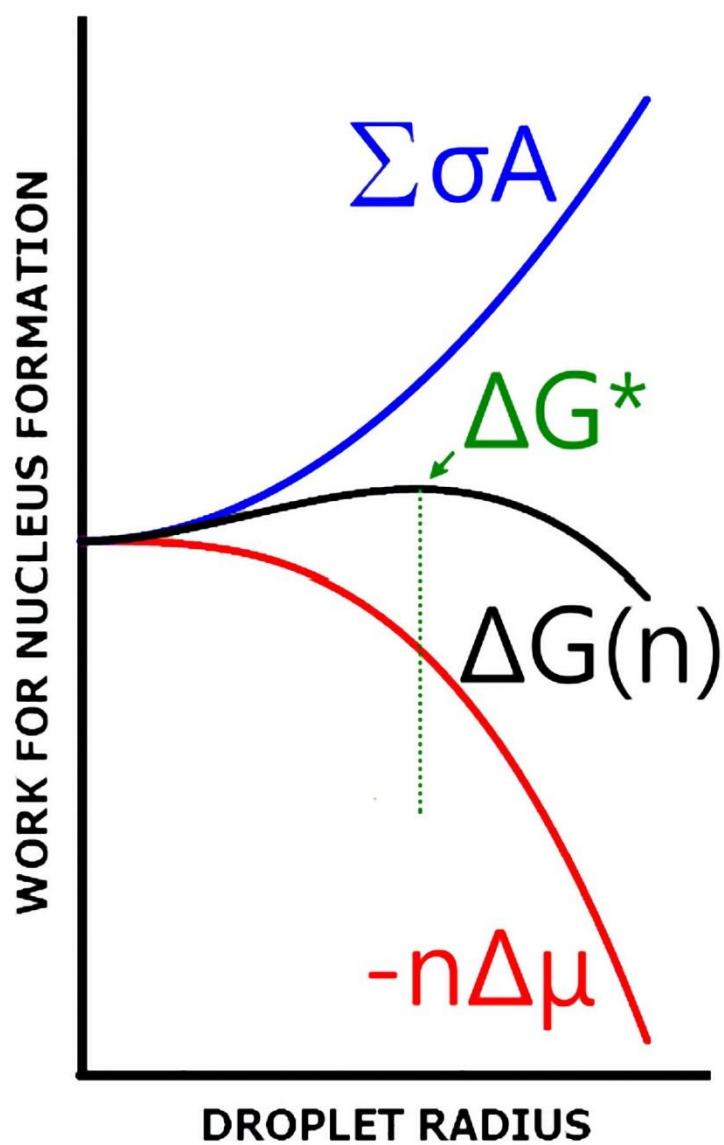


圖 4-7 成核總能量與成核驅動力、核種表面能以及核種尺寸示意圖。

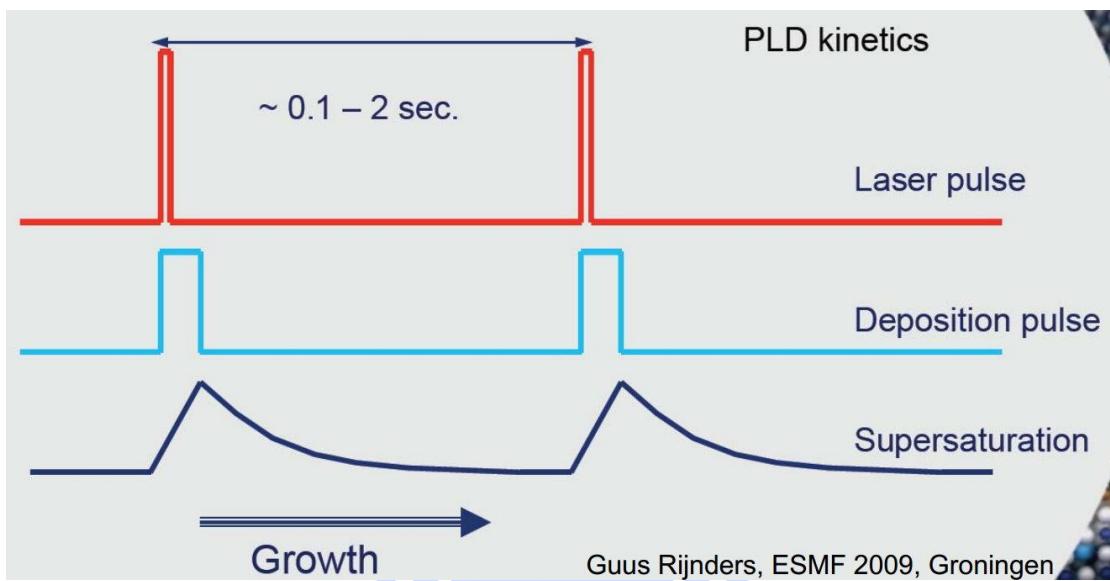


圖 4-8 脈衝雷射沉積過程，雷射脈衝、沉積行為以及過飽和度變化示意圖。

若基板表面存在台階，則台階與平台的成核將會同時存在，若要維持階梯流的成長，避免平台上的島狀核種生成，則沉積速率不可過高，以避免大量的島狀核種生成[4.7]，然而在 PLD 的製程中，每一次噴發必然會生成大量的核種，不過由於基板溫度較高時，核種需較大的尺寸才能穩定存在，且較高的基板溫度亦會導致較高的脫附速率，因此，於脈衝雷射蒸鍍系統使用較高的沉積溫度時，仍有機會觀察到階梯流的成長模式。

於我們前面沉積速率的實驗中可發現， 600°C 以下，沉積速率明顯隨著製程溫度提高而下降，但是超過 600°C 以上時，其沉積速率趨

近於定值，推斷 600°C 以上時，穩定核種所需的臨界尺寸已大於每次雷射噴發所生成的核種尺寸，並且，由於較高的基板溫度，將使 ZnO 更易於表面擴散至階梯處，故低於 600°C 成長時，其成核形貌為島狀核種，高於 600°C 時卻轉變為台階狀形貌，且低於 600°C 時，其成長速率隨著溫度而明顯下降，但是高於 600°C 時，其成長速率卻趨近於定值。

但是當 ZnO 已完全覆蓋基板表面後，其成核條件已與在藍寶石基板的條件有著顯著的差異，材料於具有台階的平台表面成核機率可寫成 $v = Ae^{\frac{-\pi\varepsilon^2}{kTh\Delta g}}$ [4.8]，其中 A 為常數，T 為絕對溫度，h 為台階高度， Δg 為成核驅動力， ε 為階梯自由能，當平台的成核速率過高，就可能會發生動力學的粗糙化現象(kinetic roughening)[4.9]。

由於階梯自由能與其晶體的表面能相關，對於 R 面藍寶石沿著 $[\bar{1}0\bar{1}\bar{1}]_{\text{sapphire}}$ 的台階來說，其台階面可能為 s 面 $\{10\bar{1}\}_{\text{sapphire}}$ 或 c 面 $\{0001\}_{\text{sapphire}}$ ，其表面能為 $4.83\sim5.17\text{J/m}^2$ [4.10]，而 ZnO 則為 $\{0001\}$ 面，其表面能僅為 $2\sim2.2\text{ J/m}^2$ [4.11 – 4.12]；另一方面，於平台的成核過程中，由於 ZnO 與 R 面藍寶石於 $[\bar{1}\bar{1}00]_{\text{ZnO}}$ 方向存在著顯著的晶格不匹配，此晶格不匹配產生的應力亦將使其成核所需跨越的能障更高，進而降低 ZnO

於 R 面藍寶石基板成核驅動力，由於藍寶石較高的階梯自由能以及較低的平台成核驅動力，ZnO 於藍寶石階梯狀表面具有較 ZnO 階梯狀表面更低的成核速率。

綜合溫度對成長速率以及成核行為的影響，於較低的成長溫度下，縱使基板表面為階梯狀形貌，ZnO 仍會大量於平台表面成核；若溫度高過特定溫度(本研究發現約為 600°C)，則 ZnO 於 R 面藍寶石基板上的成核將以階梯處成核為主，進而使其沿著階梯成長。然而，當 ZnO 已完全覆蓋基板表面後，由於原先與 ZnO 存在嚴重晶格不匹配的基板表面已被 ZnO 所取代，故 ZnO 於平台表面成核速率大幅提昇，由階梯的成核/成長行為轉為從平台成核/成長，進而導致階梯狀形貌消失。

4.3 磊晶成長

儘管 ZnO 於 R 面藍寶石基板存在著不同的初始成長行為，但是待 RHEED 觀察到明顯的 ZnO 繞射訊號時，其薄膜表面形貌都轉為由 20~30nm 晶粒所構成的表面 (圖 4-6(c)&(e))；有趣的是，在後續的成長過程中，ZnO 磊晶薄膜的表面形貌仍繼續演變著，如圖 4-9 所示，

不論是 HT-ZnO 還是 LT-ZnO，剛出現的 ZnO 繞射訊號都是呈現暈染散開的點狀訊號，隨著沉積量的增加，繞射點會逐漸縮小，並開始拉長而呈現線條狀的繞射特徵；但是高溫與低溫沉積的 ZnO 還是有些許的差異，首先，LT-ZnO 其繞射圖形的演變速率明顯比 HT-ZnO 快上許多，低溫製程時，大約於 200pulses 就可以觀察到繞射點開始收斂的行為，但是高溫製程需到 400pulses 以後才會開始轉變，而後續繞射點的拉長，低溫製程大約於 800pulses 以內就已經開始轉變，但是 HT-ZnO 却要到~2000pulses 才會出現變化；最後的形貌也確實存在差異，即便兩者都呈現線條狀的繞射訊號，但是隨著厚度的增加，HT-ZnO 繞射訊號會更加筆直，而 LT-ZnO 則仍可觀察到繞射點的訊號。

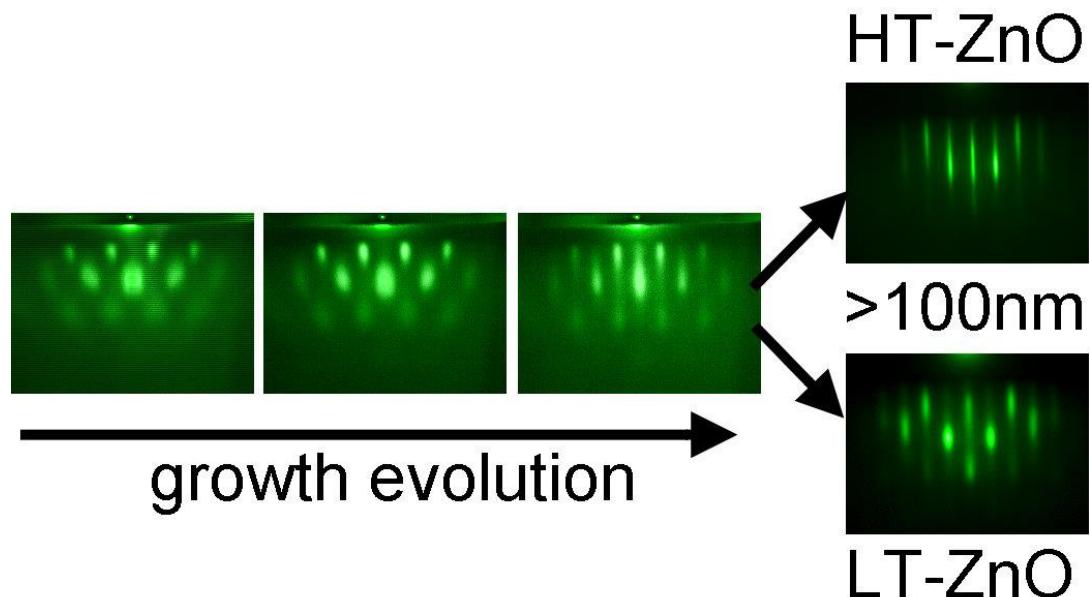


圖 4-9 ZnO 磚晶薄膜演變過程示意圖，不論沉積溫度，ZnO 皆會除見
從點狀繞射訊號演變為線條狀繞射訊號。

為了瞭解 ZnO 實際上表面形貌的變化，本研究沉積數種不同厚
度的 ZnO 磚晶膜(10 ~ 200nm)觀察其表面形貌的演變，其中較明顯的
形貌變化以及其 RHEED 影像整理於圖 4-10，其中 4-10(a)-(c)為
HT-ZnO，(d)-(e)為 LT-ZnO。

待 ZnO 已完全覆蓋基板表面後，其表面形貌會維持著類似圖
4-6(c)的特徵，佈滿 20-30nm 左右的晶粒，但是表面粗糙度會逐漸增
加，200-pulse HT ZnO 之表面粗糙度(R_{rms})大約為 0.13nm，而
2400-pulse HT-ZnO 已增加至~0.3nm。大約過完這個階段之後，*in-situ*

RHEED 可觀察到繞射點逐漸拉長/延伸成為線條狀的現象，在這個轉變過程中停止成長，取出的試片表面形貌將如圖 4-10(a)所示，原先的細微晶粒結構已開始合併，並且成為較方正的晶粒形貌。這個階段過後，由於 ZnO 不對稱結構所導致的成長異向性將顯著的發生，如圖 4-10(b)所示，類似台階的形貌又在度出現，但是台階邊緣並不平整，其存在著許多沿著 c 軸延伸的條紋，後續的成長異向性將更加明顯，最後表面將完全被沿著 c 軸的條紋形貌所佈滿(如圖 4-10(c))。

LT-ZnO 的部份，其變化相對簡單許多，從其表面剛被 ZnO 完全覆蓋時(100-pulse LT-ZnO)，至其 RHEED 繞射圖形開始拉長前，其表面都維持著類似圖 4-6(e)的形貌，並且維持著大約 0.3nm 的粗糙度。當 RHEED 的繞射訊號開始出現拉長時，此時取出的試片可觀查到其原先沒有明顯方向性的晶粒開始出現沿著 c 軸成長的方向性(如圖 4-10(d))，這些微小沿著 c 軸延伸的晶粒最後會完全佈滿整個表面，並且彼此結合構成更大的晶粒，且沿著 c 軸的異向性亦將更加明顯(如圖 4-10(e)所示)。

值得注意的是，在降溫取出試片的過程中， RHEED 圖形會在 200~300°C 出現顯著的變化；即便在製程溫度已成為筆直繞射線條的

圖形，但是降至室溫時，該繞射訊號都已轉變為點狀(圖 4-10)，這或許與 ZnO 與基板間的熱膨脹係數差異有關，亦可能有其他原因造成表面重構，但是不管原因如何，我們 AFM 所觀察到的表面形貌，都不能直接呈現成長當下的表面形貌，而有關於冷卻過程發現的現象將於後面章節討論。



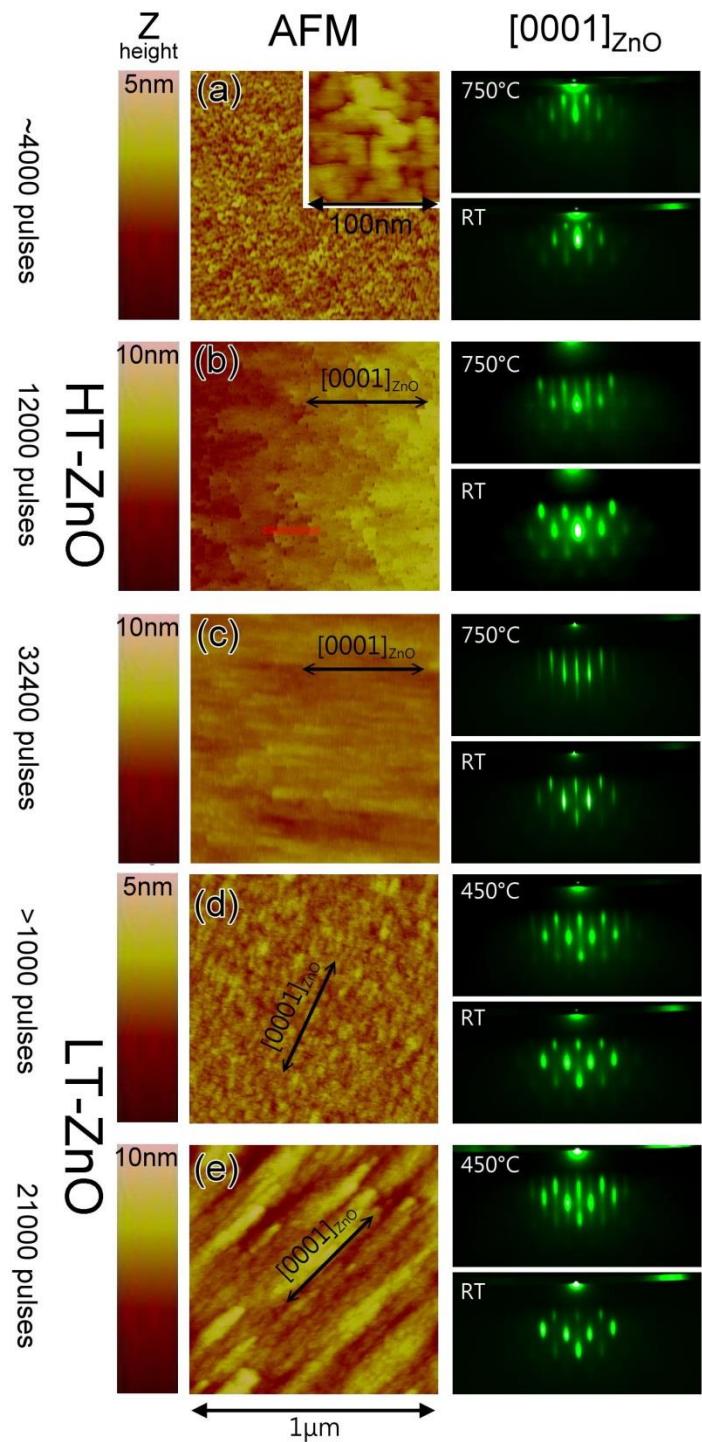


圖 4-10 (a)4000-pulse HT-ZnO、(b)12000-pulse HT-ZnO、(c)32400-pulse HT-ZnO、(d)>1000-pulse LT-ZnO 與(e)21000 LT-ZnO 之 AFM 表面形貌以及 RHEED 圖形。

4.4 結晶異向性

不論是 HT- 或 LT-ZnO，經由 X 光繞射進行其結構分析，其結構都為單一成長方向的 ZnO 磷晶，如圖 4-11(a)所示，在 $2\theta-\omega$ 掃描方式中，除了 R 面藍寶石基板的訊號外，僅存在 ZnO A 面的繞射訊號，並未有其他晶面存在，phi-scan 鑑定其 in-plane 方向關係(圖 4-11(b))，結果亦顯示其磷晶關係為 $[\bar{1}100]_{ZnO}/[\bar{1}210]_{sapphire}$ ；然而，在圖 4-11(a)可發現 HT-與 LT-ZnO 的繞射峰訊號存在著顯著的位移，且 Rocking curve 評估其結晶性時(圖 4-11(c)-(d))，亦可發現 HT-與 LT-ZnO 存在著不同程度的結晶異向性。為深入瞭解製程溫度對結晶性、應變的演變，我們於 $450^{\circ}C$ 與 $750^{\circ}C$ 分別沉積 10nm，50nm 與 180nm 的 ZnO 磷晶膜進行進一步分析。

透過 X 光繞射沿著 omega 軸掃描的 rocking curve (X-ray rocking curve, XRC)，可簡單評估晶體的結晶性，由於 A 面 ZnO 磷晶膜的不對稱性，本實驗分別沿著 $[0001]_{ZnO}$ 與 $[\bar{1}100]_{ZnO}$ 方向量測其 XRCs，X 光沿著 $[\bar{1}100]_{ZnO}$ 入射(晶體傾斜角為 $[0001]_{ZnO}$)所量測的 XRCs，我們定義為 $\perp c$ 方向，其半高寬隨厚度的變化如圖 4-12(a)所示，而 X 光沿著 $[0001]_{ZnO}$ 入射(晶體傾斜角為 $[\bar{1}100]_{ZnO}$)的 XRCs 我們定義為 $\parallel c$ 方向，其結果示於圖

4-12(b)。

由於兩個方向晶格不匹配以及晶體特性的差異，不論是何種製程條件與厚度， $XRC \perp c$ 都有著比 $XRC // c$ 更寬的半高寬，顯示 A 面 ZnO 嶩晶膜於 $[1\bar{1}00]_{ZnO}$ 方向上有著較差的結晶性，另一方面，隨著膜厚的增加，其晶體的結晶性也隨之改善，然而，隨著厚度增加所改善的結晶性，高溫與低溫卻略有不同。

對於 $<10nm$ 的薄膜，無論是高溫還是低溫製程，其結晶性都非常的差，尤其是在晶格匹配度較差的 $[1\bar{1}00]_{ZnO}$ 方向，其 $XRCs$ 半高寬甚至可能超過 4° (HT-ZnO 平均 3.5° ，LT-ZnO 平均 3.8°)，儘管是晶格匹配度較佳的 $[0001]_{ZnO}$ 方向，其 XRC 半高寬仍超過 1° (HT-ZnO 平均 1.2° ，LT-ZnO 平均 1.4°)。然而，當膜厚增加至 $50nm$ ，低溫製程的結晶性出現了顯著的改善(XRC 半高寬 $//c 0.5^\circ$ ， $\perp c 0.77^\circ$)，但是當膜厚繼續增加至 $180nm$ ，其晶體的結晶性仍維持著與 $50nm$ 厚時相同的水準，其結晶性並未進一步改善，相對的，HT-ZnO，其結晶性隨著厚度的增加而穩定的改善。在表面形貌的觀察中，大約 $10nm$ 左右時，兩者形貌都尚未有明顯得特徵存在，然而，當厚度持續增加，高溫與低溫的形貌已開始出現如圖 4-10 的差異，圖 4-12 所呈現的結晶性變化趨

勢，或許與溫度所造成的成長行為差異有關。

由於我們在圖 4-11(a)已發現 ZnO 磚晶膜其 out-of-plane 晶格大小有著顯著的差異，對於非極性磚晶膜，由於其對稱性較低，其 out-of-plane 的應變量需同時考慮不同 in-plane 方向的應變量

$$(\varepsilon_{xx} = -\frac{C_{12}}{C_{11}}\varepsilon_{yy} - \frac{C_{13}}{C_{11}}\varepsilon_{zz}, x=[11\bar{2}0], y=[\bar{1}100], z=[0001])$$

晶體般，直接由 out-of-plane 應變量，求得 in-plane 的應變量，為了確實瞭解不同溫度製程對非極性 ZnO 在不同方向上所造成的差異，本研究以低掠角 X 光全反射繞射(GIXRD)以及倒空間圖(RSM)的方式，分別量測薄膜 10nm 以及 >50nm 磚晶薄膜的應變異向性。並結合一般 out-of-plane XRD 的量測數據，量測出 ZnO 三個軸向的應變變化，其結果示於表 4-1。

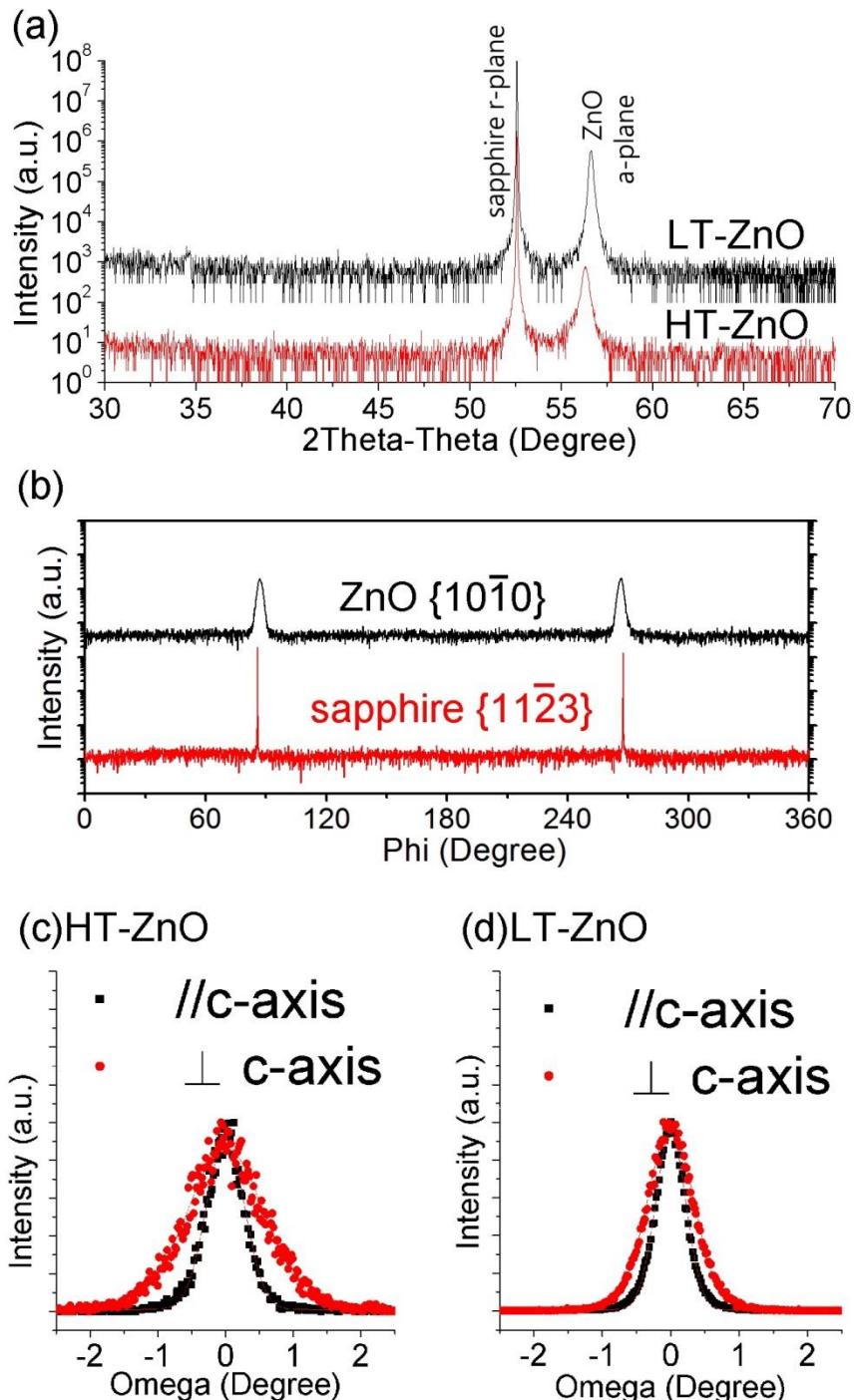


圖 4-11 (a)50nm HT-與 LT-ZnO 沉積於藍寶石基板之 2θ - ω 圖(b)A 面

ZnO 之 M 面 $\{10\bar{1}0\}$ 與 R 藍寶石之 $\{11\bar{2}3\}$ ϕ -scan 圖譜，(c)50 nm HT-ZnO 之 RCs，(d)50 nm LT-ZnO 之 XRCs。

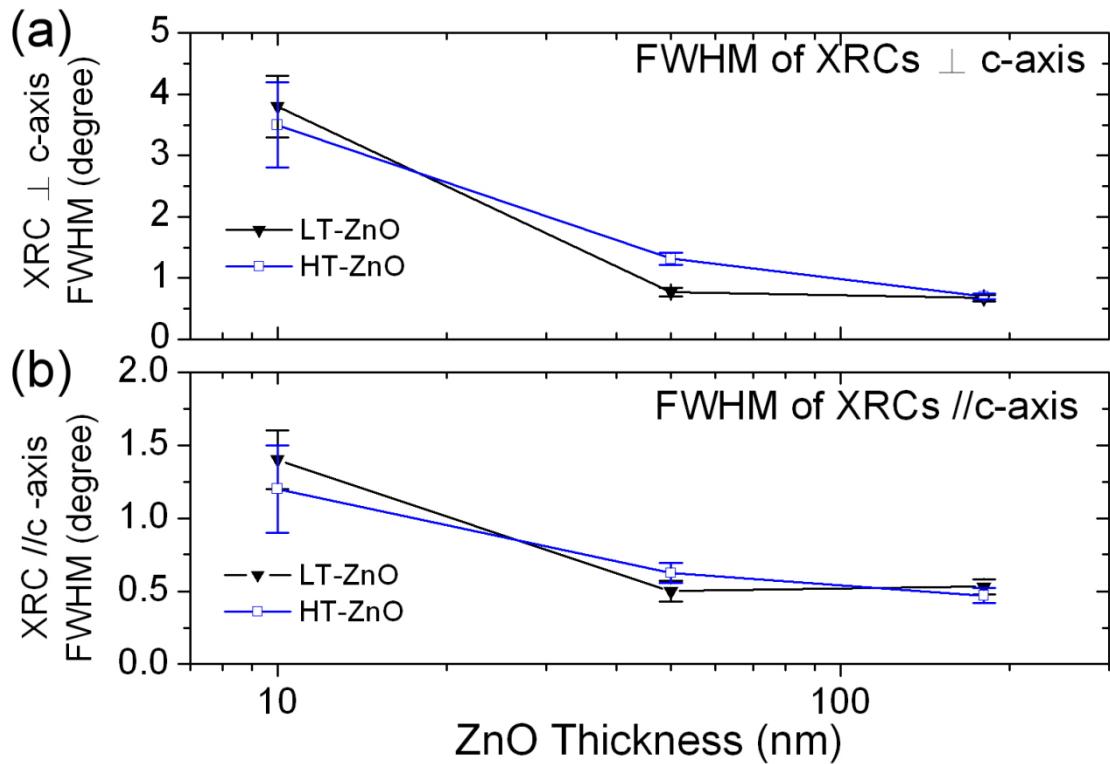


圖 4-12 ZnO (a) \perp c 與(b) $//$ c 方向 XRCs 半高寬與 ZnO 膜厚關係圖。

表 4-1 HT-與 LT-ZnO 於不同厚度之三軸向晶格常數量測值

Lattice plane	Interplanar spacing, nm					
	Thickness of HT-ZnO			Thickness of LT-ZnO		
	10 nm	50 nm	180 nm	10 nm	50 nm	180 nm
$d_{(0002)}$	0.2570	0.2563	0.2567	0.2590	0.2570	0.2567
$d_{(\bar{1}100)}$	0.2811	0.2811	0.2817	0.2828	0.2825	0.2820
$d_{(11\bar{2}0)}$	0.1630	0.1630	0.1627	0.1621	0.1624	0.1625

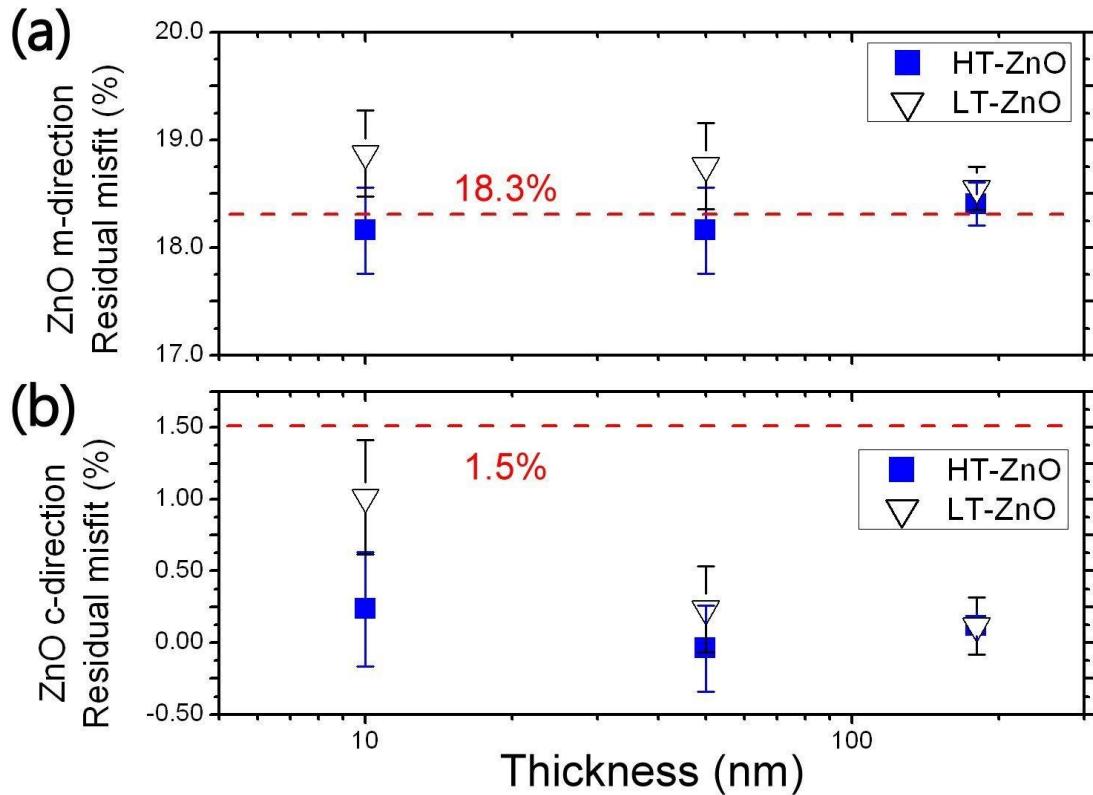


圖 4-13 ZnO 磷晶膜(a) $\perp c$ 、(b) //c 方向殘留錯配度與厚度之關係。

為了更清楚呈現其晶格應變的變化，本研究以 R 面藍寶石基板為基準，以殘留錯配度(residual misfit, ξ)呈現 ZnO 磷晶膜的雙軸向應變隨著厚度的變化，其中 $\xi_m = ([\bar{1}100]_{ZnO} - \frac{1}{3}[\bar{1}\bar{2}\bar{1}0]_{Sapphire}) / \frac{1}{3}[\bar{1}\bar{2}\bar{1}0]_{Sapphire}$ ，而 $\xi_c = ([0001]_{ZnO} - \frac{1}{3}[\bar{1}0\bar{1}\bar{1}]_{Sapphire}) / \frac{1}{3}[\bar{1}0\bar{1}\bar{1}]_{Sapphire}$ ，其中紅線標示為未應變 ZnO 與 R 面藍寶石基板間的理論錯配度。

在晶格不匹配度高的 $[\bar{1}100]_{ZnO}$ 方向，由於其成長由 DME 磷晶機制所主導，一般都認為由晶格錯配產生的應力，於三個原子層內就會被

完全釋放[4-14]。實際上，在本研究中所發現到的殘餘應變值也確實接近完全釋放，尤其在膜厚達到 180nm 以後，然而，HT-ZnO 與 LT-ZnO 在 50nm 以下卻有著不同的趨勢；張應力存在於 LT-ZnO，而 HT-ZnO 却呈現殘留壓應力。

在過去 Saraf 等人與 Pant 等人也曾分別對 MOCVD 與 PLD 成長的 ZnO 磚晶做過相關研究[4.15, 4.16]，其結果也都顯示膜厚 500 nm 以上殘留應變為張應變，不過巧合得是，儘管這兩個團隊的製程方法不同，但是基板溫度恰巧都是相對低溫(520°C 與 500°C)，與本研究中低溫製程的基板溫度以及結果相近。厚度對於磚晶材料產生應變的原因，扣除錯配應力，另外熱膨脹係數以及缺陷也都是可能的成因，然而在這個方向上，ZnO 與藍寶石基板的熱膨脹係數頗為相近，扣除熱膨脹係數與錯配晶格所產生的應力後，似乎原因只剩下缺陷所造成的差異。

然而，由於此方向上的晶格匹配度較差，且由於 ZnO 成長的異向性行為，其表面形貌亦存在明顯的方向性；對於 LT-ZnO，從 10nm 至 180nm 的試片，其晶粒都呈現延 c 軸拉長的形貌，這導致其沿著 $[1\bar{1}00]_{\text{ZnO}}$ 方向具有較差的粗糙度，相對於 LT-ZnO，HT-ZnO 磚晶薄膜，

在 50nm 以下時，其成長的異向性行為還不明顯(類似於 4-10(a))，而在 180nm 時，由於其沿著 c 軸延伸的條紋狀形貌已明顯產生，而 Saraf et al 與 Pant et al 等人所研究的 ZnO 磚晶膜，其條紋狀形貌亦十分明顯[4.15, 4.16]，綜合比較應變與形貌的關係，恰巧可發現，張應變都是存在相對較低的製程溫度，以及表面結構異向性已出現的試片上。

除了張應力外，本研究也針對試片不同位置之 XRC 峰值偏移量，瞭解薄膜與基板晶面之彎曲(curvature)度，其結果分別如圖 4-14(a)與(b)所示，可以明顯發現到，不論是基板還是 ZnO 磚晶膜，於此方向上，其峰值位置隨著偏離試片中心，都有著明顯的偏移，為了更清楚兩者曲率間的關係，我們將試片與基板之晶面偏移量與量測位置作圖如圖 4-14(c)所示，可以更明顯發現到，儘管 ZnO 與基板都存在著彎曲現象，但是兩者有著不同程度的曲度，為了更清楚呈現薄膜與基板間的曲度關係，將薄膜與基板間曲度、位置，以及其表面形貌的關係簡易繪圖示意於圖 4-14(d)。

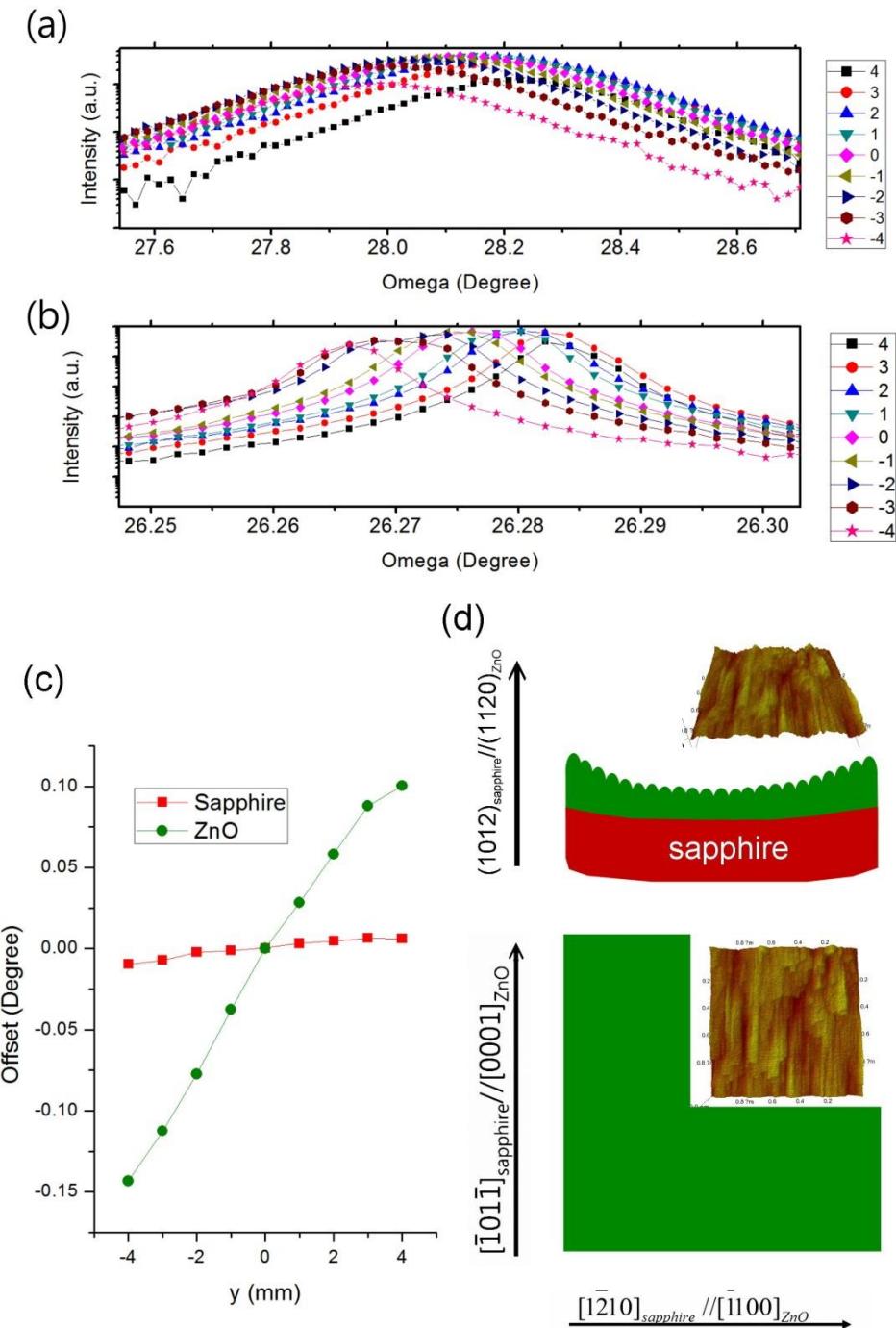


圖 4-14 (a)ZnO 與(b)藍寶石基板沿著不同試片位置之 XRCs, 0 代表，試片中心位置，1-4 則是偏離中心，1-4 mm 間距(c)整理(a)與(b)之偏移值與位置關係圖，(d)薄膜與基板彎曲示意圖。

此曲度為沿著 $[0001]_{\text{ZnO}}$ 軸向的彎曲，而存在此彎曲限量的試片，其表面都已存在沿著c軸的條紋形貌，也就是說，其沿著 $[1100]_{\text{ZnO}}$ 方向具有較差的平整度，甚至可視為此方向上具有較高的晶粒密度。在過去的研究中，若薄膜以VW模式進行成長，在晶粒成長彼此接近、合併的過程中，如圖4-15(a)所示，在晶粒彼此十分貼近時，其晶粒會為了降低表面能，而提前合併，這種提前合併的行為通常會導致薄膜產生張應力[4.17, 4.18]，此現象在高熔點材料、較低的沉積溫度、較高的沉積速率以及較小的晶粒尺寸將特別顯著(如圖4-15(b)所示)。

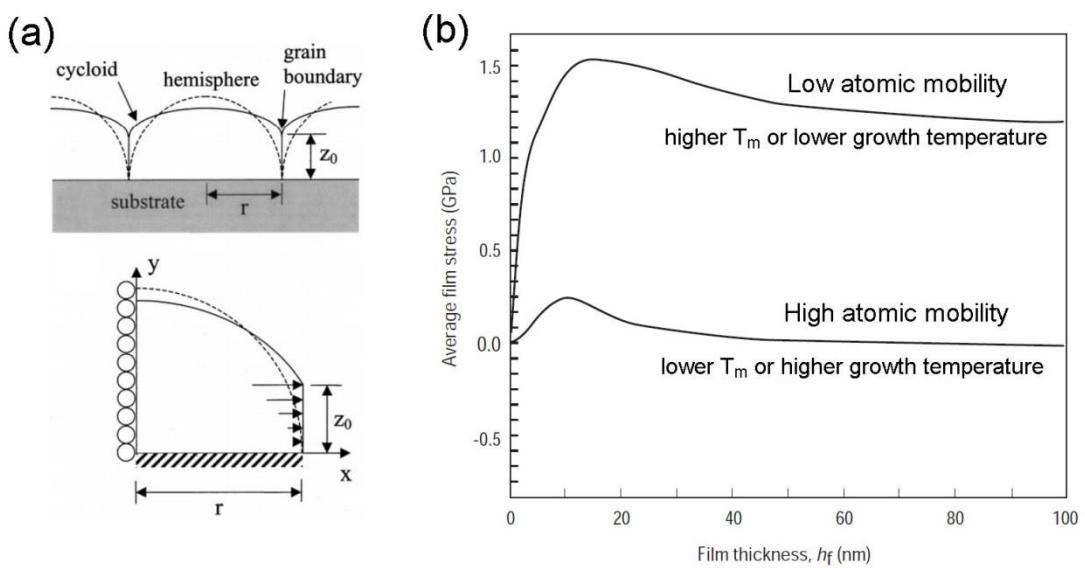


圖4-15 (a)薄膜張應力生成機制示意圖[4.17]，(b)製程溫度或沉積物融點對薄膜張應力影響示意圖[4.18]。

然而，由於沉積原子同時也具有填滿晶界的驅動力，若原子於晶界的驅動力大於沉積於表面的驅動力時，如圖 4-16 所示，薄膜會因過多的原子填入晶界而產生壓應力[4.19]。大多數情形下，由於晶界的不完美，通常會使原子產生較高的驅動力填入晶界，此時沉積速率以及表面擴散係數就成了影響壓應力的主要關鍵了。當較低的沉積速率以及較高的溫度，其原子將有較高的機率填往晶界，因而產生壓應力。

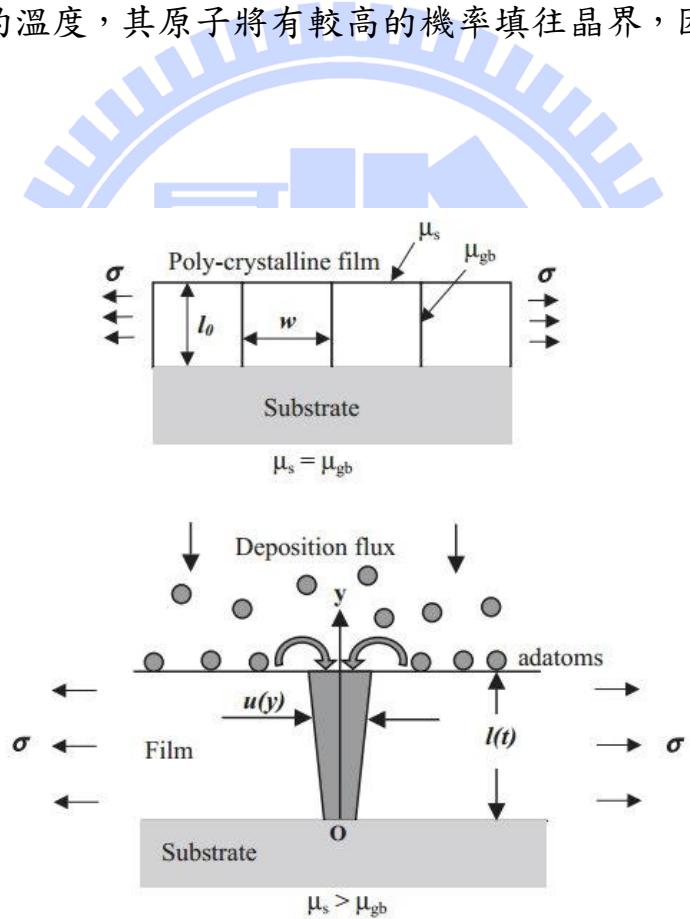


圖 4-16 薄膜壓應力生成機制示意圖，圖中 μ_s 與 μ_{gb} 分別為表面與晶界之化學勢，灰色區域為具有過量原子填入之區域， σ 為此灰色區域所產生的壓應力[4.19]。

在本研究中，在 $[\bar{1}100]_{\text{ZnO}}$ 方向上存在張應力的試片，除了在較低的製程溫度外，存在殘留張應變的 HT-ZnO，不僅其存在著明顯的彎曲現象，其表面形貌也都已存在沿著 c 軸條紋的表面形貌；而在 HT-ZnO 尚未出現 c 軸條紋前，其表面相對平整，但是由於較高的基板溫度，以及較低的沉積速率，沉積的 ZnO 原子將有較高的機率填入晶界，因而產生些微的壓應力。

在晶格較匹配的 $[0001]_{\text{ZnO}}$ 方向上，本研究所量測結果與過去的研究結果相符，都是呈現壓應力的行為；由於此方向上晶格匹配度較佳，其應變主要將由其晶格錯配應力所主導，在基板較小的表面週期下，殘留壓應變是可以預期的。然而，在圖 4-13 中，還是可以觀察到製程溫度對其殘留應變有著些微的影響，高溫製程條件下，ZnO 在此方向上都趨近於完全應變(fully strained)的狀態，反觀 LT-ZnO，在 10nm 時卻可以發現到期晶格處於相對釋放的程度，隨著厚度增加，其壓應變才逐漸增加。由於此方向上晶格較為匹配，其應變的變化將與其錯配應力的釋放/補償機制有關，另一方面，此方向上存在著較大的熱膨脹錯配度，有關於晶格錯配的補償機制，以及熱膨脹錯配所可能產生的影響，我們將於稍後章節討論。

4.5 晶格錯配

圖 4-17 與圖 4-18 為 ZnO 沉積於 R 面藍寶石基板之高解析電子顯微鏡影像，圖 4-17 為電子束沿著 $[0001]_{\text{ZnO}}$ 入射，可觀察 $[\bar{1}100]_{\text{ZnO}}$ 方向之錯配補償機制，而圖 4-18 為電子束沿著 $[\bar{1}100]_{\text{ZnO}}$ 入射，可觀察 $[0001]_{\text{ZnO}}$ 與 $\frac{1}{3}[10\bar{1}\bar{1}]_{\text{Sapphire}}$ 之界面晶格關係。

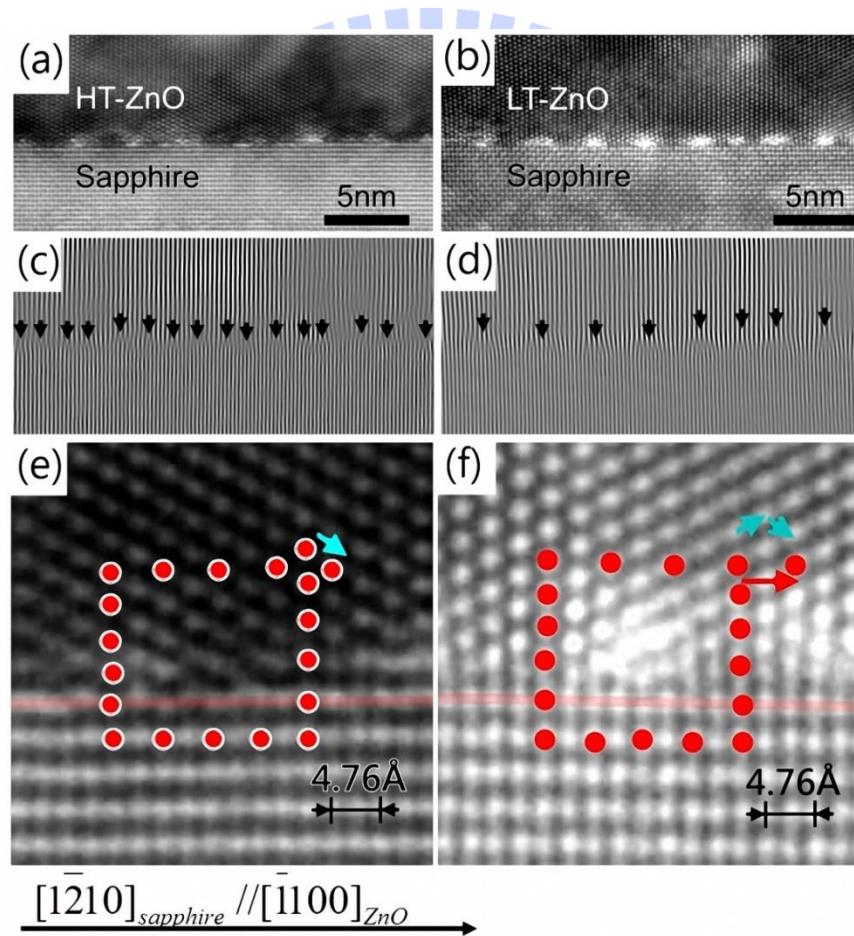


圖 4-17 HR-TEM(a)、(c)、(e)高溫與(b)、(d)、(f)LT-ZnO/基板沿著 ZnO c 軸方向之(a)、(b)界面晶格影像，(c)、(d)反傅利葉影像以及(e)、(f)錯配差排布格迴路(如紅點所示)。

於圖 4-17 中，圖(a)、(b)分別為 HT-ZnO 與 LT-ZnO 成長於 R 面藍寶石基板之界面晶格影像，為了方便觀察錯配差排所產生的多餘半平面，取其 $(\bar{1}100)_{ZnO}$ 與 $(\bar{1}2\bar{1}0)_{sapphire}$ 面之反傅立葉影像分別呈現於圖 4-17(c)與 4-17(d)。由於 $(\bar{1}100)_{ZnO}$ 與 $(\bar{1}2\bar{1}0)_{sapphire}$ 間存在高達 18.3% 的晶格不匹配，無論是高溫製程或低溫製程，其界面上都存在著大量的錯配差排，但是顯著的錯配差排分佈卻存在於高溫與低溫製程的試片之間。

在圖 4-17(c)所顯示的 HT-ZnO/R 面藍寶石界面影像中，每個多餘半平面獨立存在，其多餘半平面平均間距為 1.3-2.2nm；而在圖 4-17(d)所顯示的 LT-ZnO/R 面藍寶石界面影像中，其多餘半平面趨近於兩兩成對，差排對與差排對間的平均間距則為 2.8-3.4nm。

仔細觀察其差排的差異，圍繞其差排核所得之布格迴路示於圖 4-17(e)與(f)，圖 4-17(e)為 HT-ZnO 的錯配差排，其錯配差排之布格向量為 $\frac{1}{3}<\bar{2}110>_{ZnO}$ ，而 LT-ZnO 的錯配差排，其布格向量卻為 $<\bar{1}100>_{ZnO}$ 。

ZnO A 面與藍寶石 R 面的表面週期分別為(圖 2-11(a)&(b))，在 $<\bar{1}100>_{ZnO}$ 方向上，其兩者表面週期分別為 5.63 與 4.76Å，儘管其晶格錯配度高達 18.3%，但是在 DME 磚晶機制中，其兩者可藉由 $5\times[\bar{1}100]_{ZnO}$ 堆疊 $6\times\frac{1}{3}[\bar{1}2\bar{1}0]_{sapphire}$ (晶域錯配度 = $\frac{5\times5.63 - 6\times4.76}{6\times4.76} = -1.4\%$) 或 $6\times$

$$[\bar{1}100]_{\text{ZnO}} \text{ 堆疊 } 7 \times \frac{1}{3} [\bar{1}210]_{\text{sapphire}} (\text{晶域錯配度} = \frac{6 \times 5.63 - 7 \times 4.76}{7 \times 4.76} = 1.4\%) , \text{ 補}$$

償兩者間的晶格不匹配，在此中堆疊模式中，其堆疊週期即為

2.8-3.3nm，然而，此機制中的錯位差排布格向量為 $\langle \bar{1}100 \rangle_{\text{ZnO}}$ ，由於

差排能量與布格向量大小的平方成正比($|\mathbf{b}|^2$)，布格向量為 $\langle \bar{1}100 \rangle_{\text{ZnO}}$ 之

差排若分解為兩個 $\mathbf{b} = \frac{1}{3} \langle \bar{2}110 \rangle_{\text{ZnO}}$ 之差排，將有助於降低其能量，且仍

維持有著 $\frac{1}{2} \langle \bar{1}100 \rangle_{\text{ZnO}}$ 的錯配補償分量，若以 $\frac{1}{3} \langle \bar{2}110 \rangle_{\text{ZnO}}$ 差排，同樣以

$5_{\text{ZnO}}:6_{\text{sapphire}}$ 或 $6_{\text{ZnO}}:7_{\text{sapphire}}$ 的週期出現，除了其週期縮短為 1.4-1.7nm，

其錯配度補長的機制仍會與 $\mathbf{b} = \langle \bar{1}100 \rangle_{\text{ZnO}}$ 所補償的機制相同。但是值

得注意的是，由於 $\mathbf{b} = \frac{1}{3} \langle \bar{2}110 \rangle_{\text{ZnO}}$ 差排將額外存在一 $\mathbf{b} = \frac{1}{6} \langle 11\bar{2}0 \rangle_{\text{ZnO}}$ 的

垂直分量，在氮化鎵磊晶於 R 面藍寶石基板的研究中，此種差排所產

生額外的 $\frac{1}{6} \langle 11\bar{2}0 \rangle_{\text{GaN}}$ 分量，將有可能導致晶體沿著 $[0001]_{\text{GaN}}$ 軸的傾斜

不完美度(c-mosaic)增加[4.20]。在 XRC 的結晶性評估 20-100nm 的

ZnO 磓晶膜時，我們也的確發現低溫製程的 XRC $\perp c$ 往往具有較小的

半高寬，或許這 XRCs 結果與此錯配差排的分佈行為有關。

對於高溫與低溫所觀察到錯配差排的差異，我們無法確定究竟是

製程溫度導致生成時就已經不同，還是由於高溫製程環境較有利於

$\mathbf{b} = \langle \bar{1}100 \rangle_{\text{ZnO}}$ 差排的分解，但是就結果上來看，高溫與低溫製程所得

到的 ZnO 磙晶膜，在 $[1\bar{1}00]_{ZnO}$ 方向上的錯配差排，其分佈的確具有相當程度的差異。

在晶格匹配度較小 $[0001]_{ZnO}$ 的晶格錯配情形上，可由圖 4-18 之高解析電子顯微影像觀察之，(a)與(b)分別為沿著 $[1\bar{1}00]_{ZnO}$ 區軸所拍攝之 HT-ZnO/sapphire、LT-ZnO/sapphire 界面晶格影像。此晶格影像為電子束沿著 $[1\bar{1}00]_{ZnO}$ 區軸所拍攝，(a)與(b)分別為 HT- 與 LT-ZnO 與基板之界面晶格影像，而其 $(0002)_{ZnO}$ and $(10\bar{1}4)_{sapphire}$ 之反傳立葉影像則分別示於(c)&(d)。

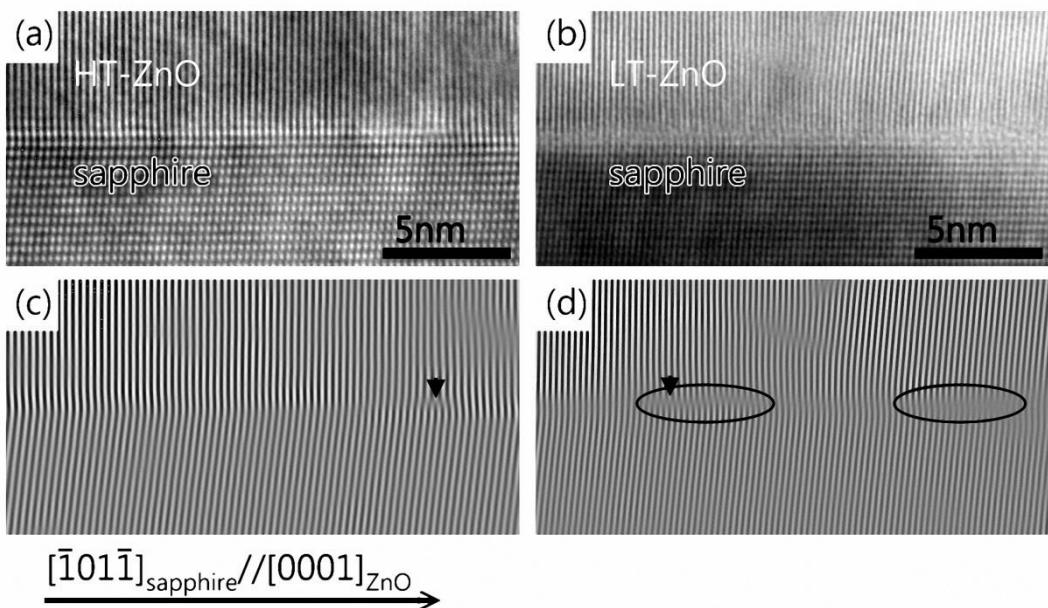


圖 4-18 HRTEM 影像(a)、(c)HT- 與(b)、(d)LT-ZnO/藍寶石界面沿著 m 軸觀察之(a)、(b)界面晶格以及(c)、(d)反傳立葉影像。

由於此方向上的晶格匹配度較高，故僅存在著非常稀少的錯位差排，這跟過去的研究非常相近[4.2, 4.3, 4.21, 4.22]；然而，若比較高溫與低溫製程對此方向上界面的差異，仍可觀察到兩者個差異。在 HT-ZnO/sapphire 之界面觀察中，大約數微米的距離才可以發現到一個多餘半平面，在沒有多餘半平面的區域，其界面接合情形都頗為完整；而在 LT-ZnO/sapphire 之界面觀察中，其多餘半平面較 HT-ZnO/sapphire 容易發現，此外，儘管在沒有多餘半平面的區域，亦十分容易觀察到界面接合不完美的情形(如同圖 4-18(d)圈起來的區域)。

為了進一步瞭解不同製程條件下，其晶格錯配應力的釋放情形，本研究進一步以 $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})_{\text{ZnO}}$ 與 $(30\bar{3}0)_{\text{sapphire}}$ 的倒空間繞射圖(RSM)瞭解在 [0001]_{ZnO} 方向上的晶格應變情形。圖 4-19(a)與(b)為 50nm 氧化鋅分別於低溫與高溫沉積於 R 面藍寶石基板的 RSM 圖，其繞射點位置所代表 ZnO 於水平($d_{(0002)}$)與垂直($d_{(\bar{1}1\bar{2}0)}$)方向上的晶格常數如表 4-1 所示。顯而易見的，圖 4-19(a)與(b)之應力釋放存在著明顯的差異，對於低溫條件下所沉積的 ZnO 磚晶，儘管其存在-1.2%的應變，但圖 4-19(a)顯示的 $(\bar{1}\bar{1}2\bar{2})_{\text{ZnO}}$ 繞射點與 $(30\bar{3}0)_{\text{sapphire}}$ 繞射點在水平軸上仍存在著相當程度的偏移。

度的位移，其殘留錯配度大約為 0.23%，顯示其晶格應變已有相當程度的釋放，相反的，在圖 4-19(b)所觀察到的 $(1\bar{1}\bar{2}2)_{\text{ZnO}}$ 繞射點與 $(30\bar{3}0)_{\text{sapphire}}$ 繞射點，其在水平方向趨近於完全重合，顯示於 HT-ZnO 幾乎是處於完全應變(fully strained)的狀態。若與圖 4-16 的 TEM 觀察結果相比較，LT-ZnO/sapphire 較不完美的界面，以及密度較高的多餘半平面，的確可能補償部份 $[0001]_{\text{ZnO}}$ 與 $[\bar{1}0\bar{1}\bar{1}]_{\text{Sapphire}}$ 間的晶格錯配。為了進一步確定此應力釋放是否與其製程所導致的界面有關，或是單純與後續製程相關，本研究進一步將 50nm 的 HT-、LT-ZnO，分別沉積於 1200-pulse 低溫、高溫緩衝層上。

圖 4-19(c)為 50nm HT-ZnO 沉積於低溫緩衝層之 RSM 圖， $(1\bar{1}\bar{2}2)_{\text{ZnO}}$ 繞射點與 $(30\bar{3}0)_{\text{sapphire}}$ 繞射點仍舊在水平軸上存在著相當程度的位移，相反地，圖 4-19(d)所顯示的 LT-ZnO 沉積於高溫緩衝層 RSM，與直接沉積的 50nm HT-ZnO 結果相似，其 $(1\bar{1}\bar{2}2)_{\text{ZnO}}$ 繞射點與 $(30\bar{3}0)_{\text{sapphire}}$ 繞射點在水平方向上趨近重合。這結果暗示著此方向上的應力釋放主要與 ZnO/sapphire 界面有關，HT-ZnO/sapphire 所形成的界面由於其界面的完美度較佳，故錯配應力較難釋放，反之，在 LT-ZnO/sapphire 界面存在的不完美，將可補償些微的錯配應力。

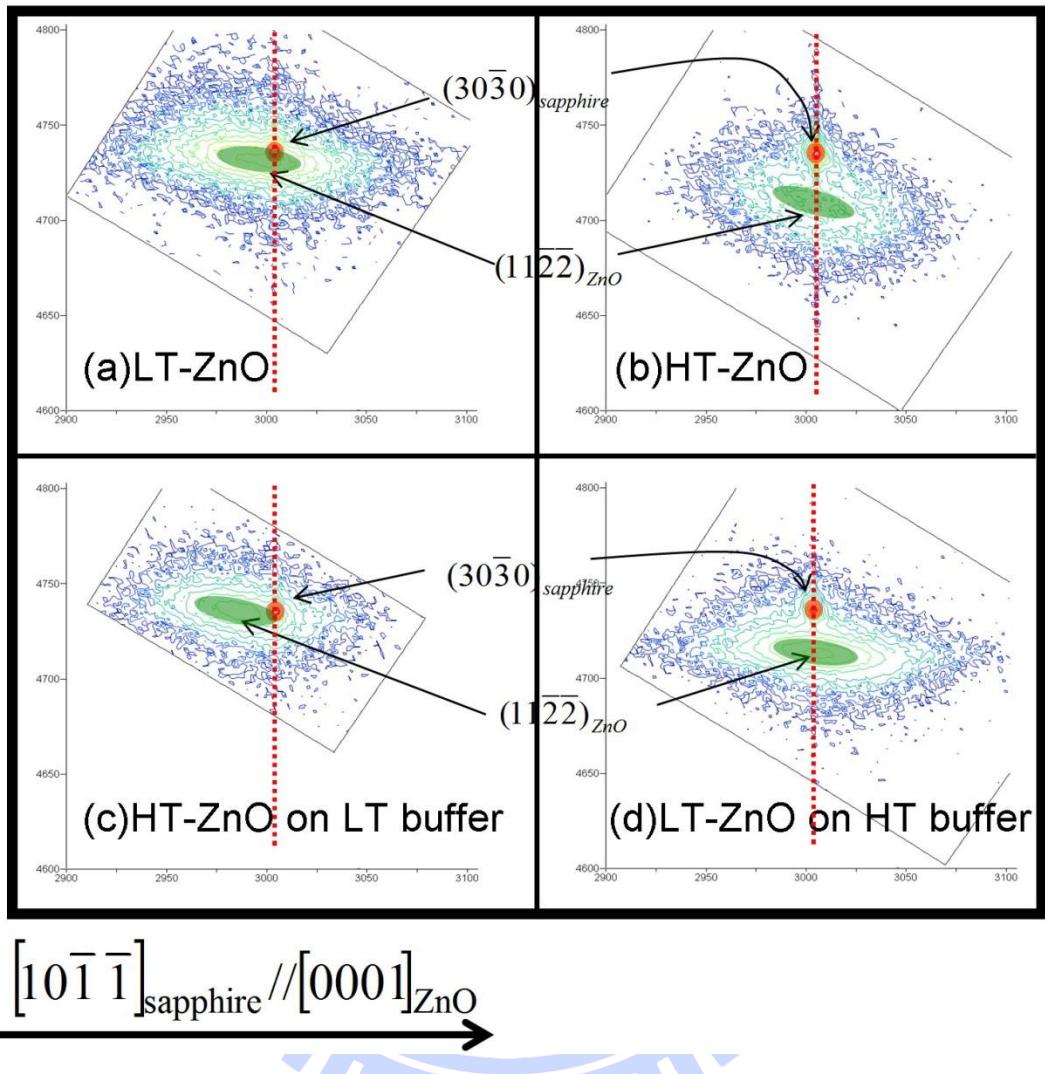


圖 4-19 (a)LT-ZnO/sapphire、(b)HT-ZnO/sapphire、(c)HT-ZnO/LT-ZnO
buffer/sapphire、(d)LT-ZnO/HT-ZnO buffer/sapphire 之 $(11\bar{2}2)_{\text{ZnO}}$ (綠色)
與 $(30\bar{3}0)_{\text{sapphire}}$ (紅色)RSM 圖。

在進行 HRXRD 的分析過程中，我們觀察到另一個值得注意的現

象，如圖 4-20(a)所示，幾乎在所有的 ZnO/r-plane sapphire 試片上，都可觀察到 ZnO 之 A 面與 sapphire 之 R 面存在著大小不一的傾斜，此傾斜方向都固定，為沿著 ZnO[1100]軸倒往 sapphire 之 M 面方向，角度大約 $0.1\text{--}0.3^\circ$ 。Kong 等人亦於 A 面氮化鎗成長於 R 面藍寶石基板的研究中，以 TEM 觀察到類似的晶面傾斜現象[4.23]，他們進一步藉由 plan view-TEM 觀察疊差與晶面傾斜、以及基板錯切的關係，提出如圖 4-20(b)之模型，認為此晶面的傾斜是由於當高密度的疊差所造成。



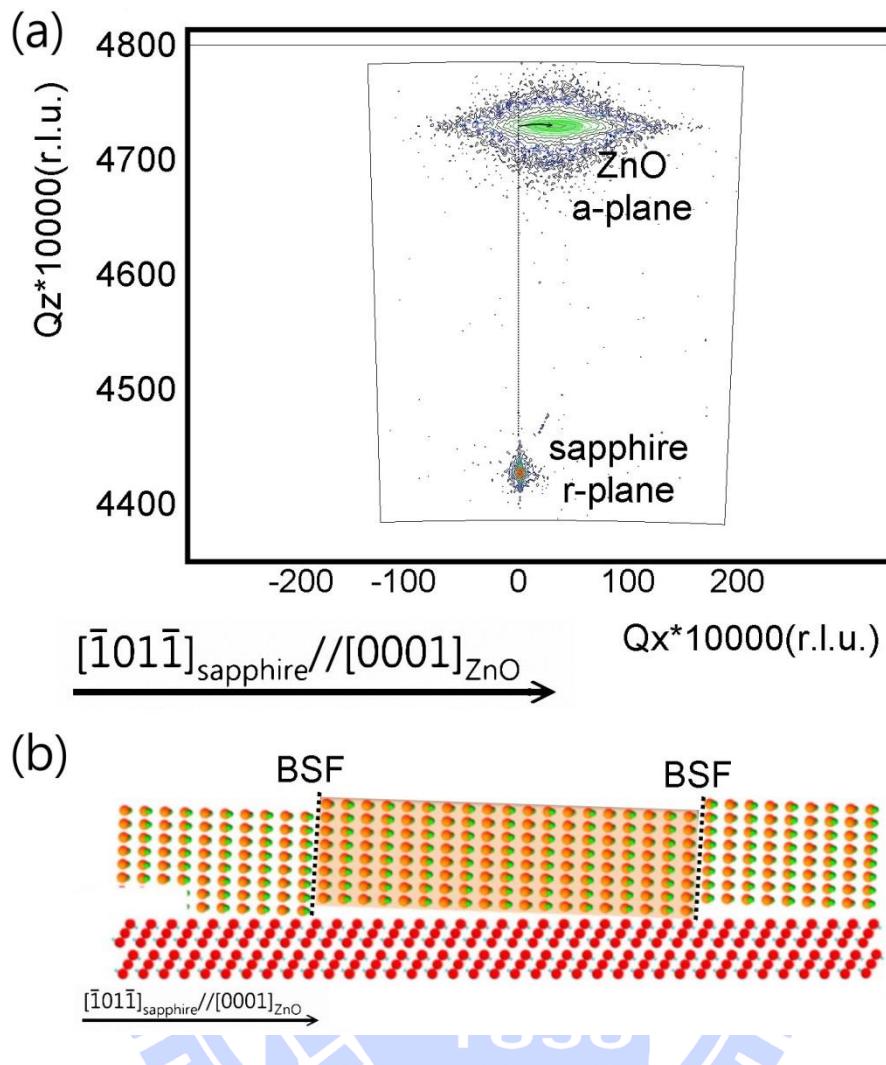


圖 4-20 (a)ZnO A 面與藍寶石 R 面 RSM 影像，(b) Kong 等人提出之晶面傾斜與疊差關係[4.23]。

儘管我們發現到 $[0001]_{\text{ZnO}}$ 方向上的錯配應力釋放與界面有關，且在電子顯微鏡觀察中，也的確觀察到多餘半平面的差異，然而，由於我們觀察到的多餘半平面皆為單獨存在，而纖鋅礦結構中的 c 型刃差排由於其布格向量為 $[0001]$ ，理應具有兩個多餘半平面，這導致我們仍無法確定其錯配差排是來自於一般所說的 c 型錯配差排，或有其他

可能。

Dimitrakopulos 的研究團隊也曾針對這個議題進行討論[4.20, 4.24]，在他們的觀點中， $[0001]_{\text{GaN}}$ 有著較大的布格向量，故會傾向分解成具有 $\frac{1}{6}[\bar{2}\bar{2}03]$ 的部份差排，若是如圖 4-21(a) 中，以 $[0001] = \frac{1}{6}[\bar{2}\bar{2}03] + \frac{1}{6}[\bar{2}203]$ 方式分解，則會在界面上產生一 $(11\bar{2}0)$ 面的異質疊差；另一方面，亦有可能如圖 4-20(b) 中，生成 I_1 型基面疊差，並具有一個布格向量為 $\frac{1}{6}[\bar{2}\bar{2}03]$ 的部份錯配差排在界面上。若是 $[0001]_{\text{ZnO}}$ 的錯配補償機制與 Dimitrakopulos 的推論相同，確實為錯配部份差排所構成，的確可以觀察到如同我們於晶格影像以及 RSM 圖所觀察到的現象，然而，由於我們並無法由界面影像確實觀察到疊差的存在，尚無法確定我們所觀察到的現象就是來自於疊差以及錯配部份差排所造成。

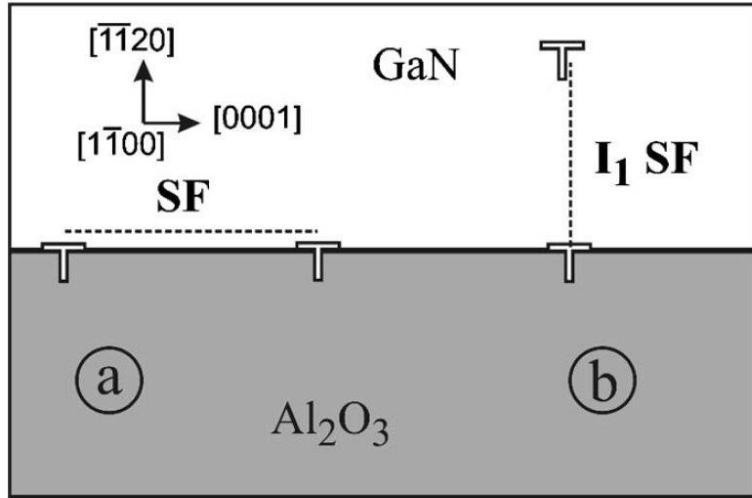


圖 4-21 非極性纖鋅礦結構 C 軸方向，以部份差排為錯配差排之錯配

補償機制[4.20]。

4.6 磷晶薄膜於冷卻過程之演變

在使用 *in-situ* RHEED 即時監控 ZnO 磷晶的過程中，其 RHEED 圖形除了隨著沉積量逐漸演變外，在降溫過程中，更是出現了令人意外的變化；如圖 4-22 所示，不論電子束是從 $[0001]_{\text{ZnO}}$ 還是 $[1\bar{1}00]_{\text{ZnO}}$ 方向觀察，儘管在製程溫度成長後，其 RHEED 圖形已呈現筆直的繞射線條，但是當降溫到低於 300°C 時，其繞射線條都會逐漸收縮，回到繞射點狀的形貌。

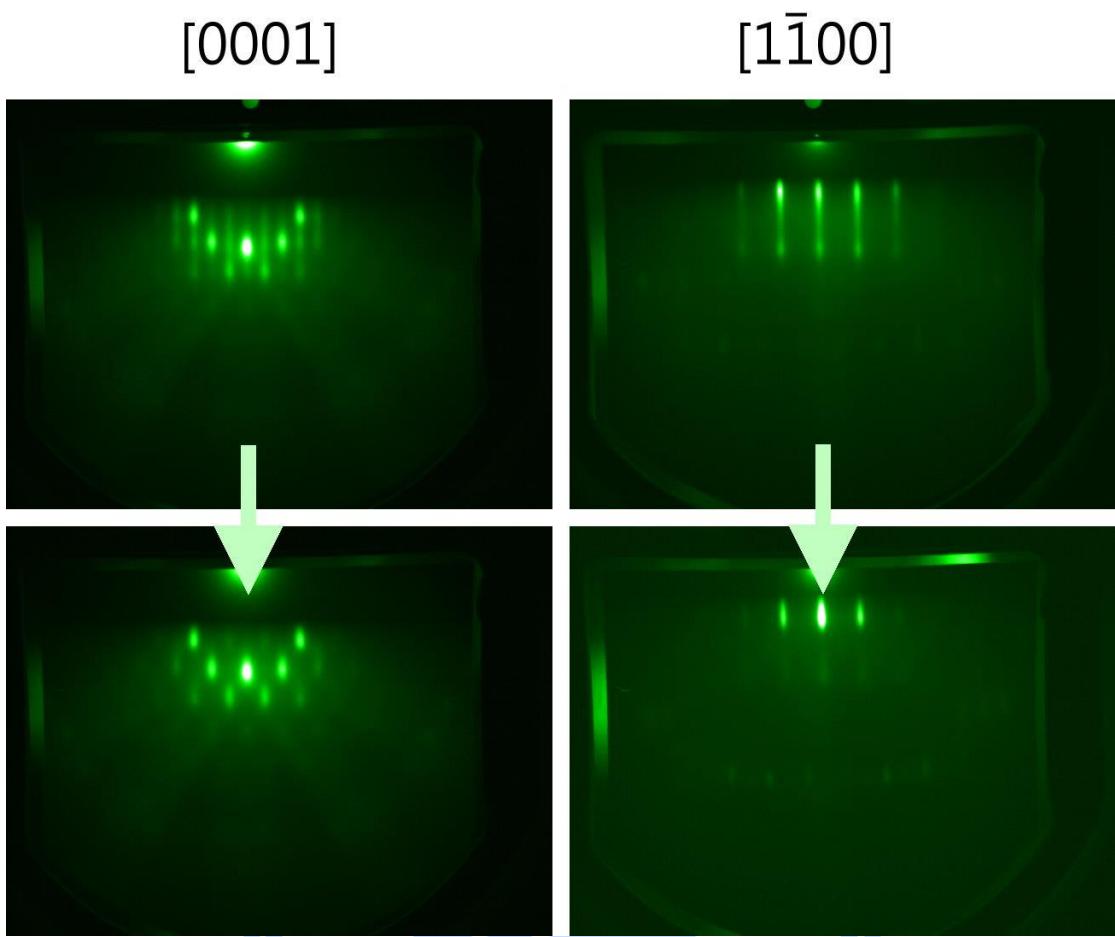


圖 4-22 ZnO 磚晶薄膜從 750°C 冷卻至室溫過程觀察到之 RHEED 變化。

考慮 ZnO 與藍寶石基板雙軸向間的熱膨脹錯配，藉由過去熱膨脹係數的數據[4.25 – 4.27]，本研究將兩者間隨著降溫過程中的熱應變描繪於圖 4-23。圖 4-23(a)為 $[1\bar{1}00]_{ZnO}$ 方向與基板的熱膨脹錯配，圖 4-23(b)則為 $[0001]_{ZnO}$ 與基板間的熱膨脹錯配，不論是圖 4-23(a)或(b)，其數據皆是以 750°C 之晶格為基準所計算，以評估降溫過程的晶格變化。

在 $[1\bar{1}00]_{\text{ZnO}}//[\bar{1}\bar{2}10]_{\text{sapphire}}$ 方向上，ZnO 與基板間的熱應變曲線頗為相近，若是取線性斜率計算其熱膨脹錯配度，此方向的熱膨脹錯配為 7%。然而，在 $[0001]_{\text{ZnO}}//[\bar{1}0\bar{1}1]_{\text{sapphire}}$ 的方向上，其兩者的熱膨脹錯配卻高達 -40.8%。由於 ZnO 與基板間存在這巨大的熱膨脹錯配性，其降溫過程中，RHEED 圖形所產生的變化，或許與此有關。

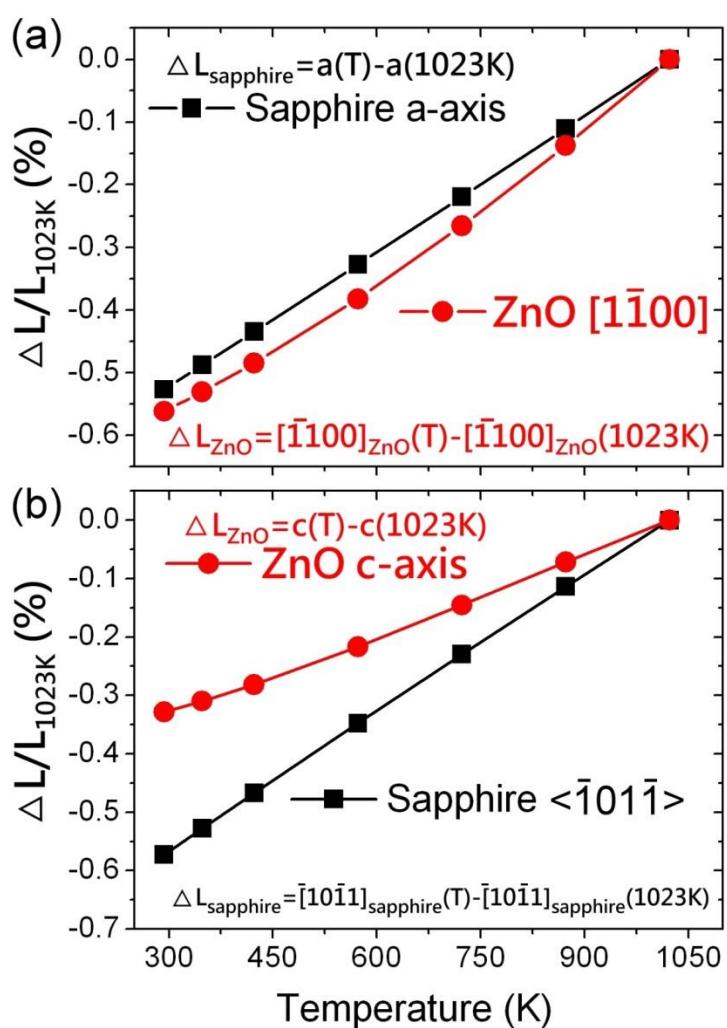


圖 4-23 A 面 ZnO 磷晶與 R 面藍寶石，於 750°C 降至室溫之(a) $\perp c_{\text{ZnO}}$ 與(b) $// c_{\text{ZnO}}$ 方向熱應變曲線。

然而，由於本實驗除了 RHEED 外，無其他方式可以直評估薄膜從成長溫度降至室溫的變化，然而，若是的確與熱膨脹錯配所產生的應力有關，或許降溫速率會對 ZnO 磷晶薄膜產生結晶性與表面形貌的變化，藉由 Pascal Laser-MBE 所搭配的雷射加熱模組，本研究嘗試改變降溫速率從 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、 $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、 $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 至 $>100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (製程結束直接關閉加熱系統)，評估降溫速率對磷晶薄膜有何影響。

結果發現，不管降溫速率為何，RHEED 皆於 $200\sim300^{\circ}\text{C}$ 的溫度區間發生變化，降溫速率的快慢並不會讓轉變的溫度有所改變，甚至不論沉積溫度為 450°C 或 750°C ，都不會影響到 RHEED 發生轉變的溫度，似乎降溫過程發生的重構，與降溫速率並無直接關係。但是降溫速率對結晶性的影響卻確實被觀察到。

其中，分別以 10 、 30 、 $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 冷卻速率所得之結果皆相近，XRC//c 與 XRC \perp c 大約為 $0.48^{\circ}\pm0.3$ 與 $0.7^{\circ}\pm0.5^{\circ}$ ，表面形貌也都是呈現 c 軸條紋形貌，但是當降溫速率 $>100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 時，除了 XRC 寬化為 0.6° 與 0.97° 外，表面形貌亦有著些許的差異。

圖 4-24(a)與(b)分別為 HT-ZnO 以 $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以及 $>100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率降溫之表面形貌，不論是何種降溫速率，非極性 ZnO 常見的 c 軸條

紋還是清楚可見。然而，仔細觀察 $>100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降溫的試片表面，其存在著許多沿著 $[1\bar{1}00]_{\text{ZnO}}$ 方向之細小條紋，圖 4-24(c)為針對圖 4-24(b)之條紋區域之 3D 視角放大圖，可以更清楚看到這些條紋為沿著基面的凹痕。

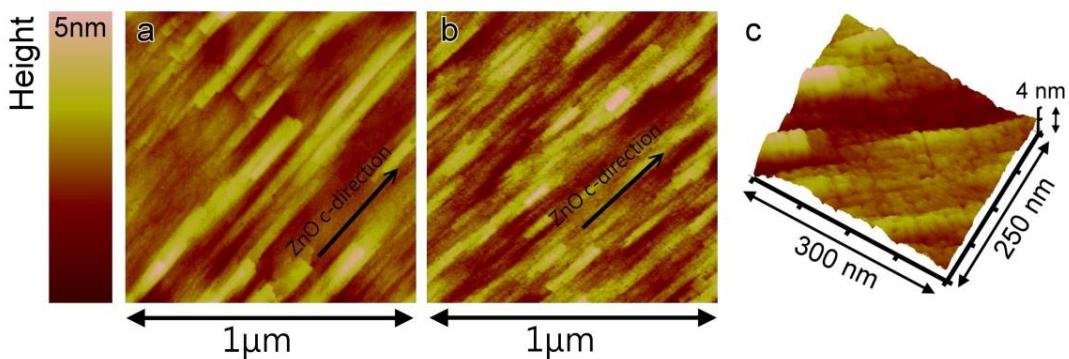


圖 4-24 ZnO 磷晶膜以(a) $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以及(b) $>100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降溫之表面形貌，(c)為(b)之局部放大 3D 視角圖。

進一步針對這不同降溫速率的試片量測其低溫光激發光譜，其結果如圖 4-25 所示，無論降溫速率為 $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 或者 $>100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 之試片，其近帶隙 (near band edge) 發光輻射機制皆為 $\text{D}^0\text{X}(3.35\text{eV})$ 與 $\text{eA}^0(3.31\text{eV})$ 所主導，然而，降溫速率卻對總強度，以及 $\text{D}^0\text{X}/\text{eA}^0$ 間的相對強度有顯著影響。

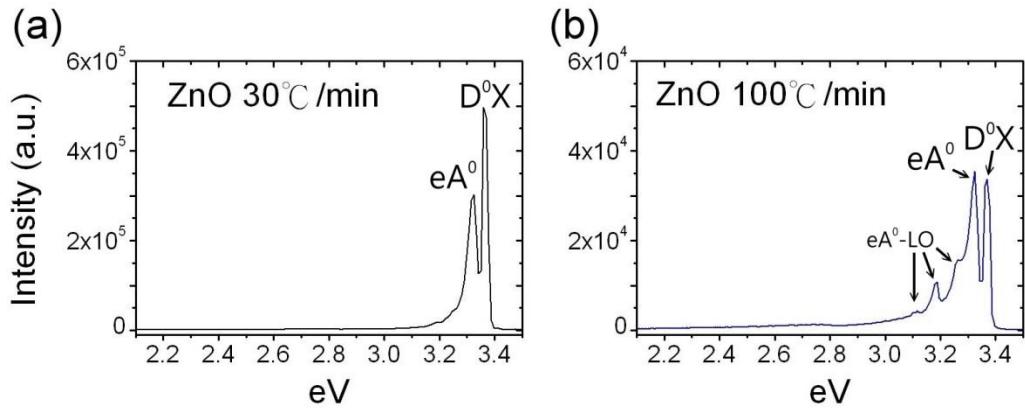


圖 4-25ZnO 磚晶膜以(a) $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以及(b) $> 100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降溫之 PL 光譜。

在圖 4-25(a)中，降溫速率 $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 之強度大約有 5×10^5 ，且 $\text{D}^0\text{X}:\text{eA}^0$ 的強度比約為 2:1，然而，圖 4-25(b)中 $>100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降溫之試片卻僅有不到 4×10^4 的光輻射強度，且 $\text{D}^0\text{X}:\text{eA}^0$ 強度比衰減為 1:1。在過去研究中已知道， eA^0 的為缺陷所造成的光復合機制[4-28 - 4-30]，另一方面，缺陷的存在也將大大的降低其載子復合效率，因而導致發光強度的低落[4.31]。儘管我們無法確實瞭解降溫速率提高時，缺陷的生成行為，但是由光激發光譜以及 AFM 表面形貌的觀察中，我們確實可以發現到降溫速率對表面形貌以及缺陷的生成有影響。

4.7 總結

綜合本章節所觀察到 ZnO 於 R 面藍寶石基板之成長行為，沉積溫度在 600°C 以上與以下，其兩者間存在著顯著的差異。

較低的沉積溫度，其具有較高的沉積速率，以基板表面平台的島狀成核為主，由於結構異向性，隨著沉積量的增加，其晶粒很快的會沿著 c 軸方向拉長，較低的沉積溫度、較高的沉積速率以及較粗糙的表面，將導致低溫製程之 ZnO 磚晶沿著 $[1\bar{1}00]_{ZnO}$ 方向存在著相當程度的殘留張應變，而在 $[0001]_{ZnO}$ 方向，受到晶格錯配應力的影響，其呈現壓應力，不過由於 LT-ZnO/sapphire 界面相對的不完美，其壓應力仍有些微的釋放。

在高溫沉積條件下，ZnO 的成核將傾向於沿著基板的階梯成核，然而，當基板表面完全被 ZnO 覆蓋後，又會轉成於平坦表面島狀成核/成長的方式；其成長異向性大約需超過 4000 pulses 才會顯現，在這之前，表面相對平坦，由於較低的沉積速率與較高的沉積溫度，將導致沿著 $[1\bar{1}00]_{ZnO}$ 方向存在著殘留壓應變；然而，當其表面的結構異向性也顯露後，可發現此試片沿著 $[0001]_{ZnO}$ 軸存在相當程度的彎曲，並且沿著 $[1\bar{1}00]_{ZnO}$ 方向之殘留應變也轉成張應變的形式。在 $[0001]_{ZnO}$ 方向

上，相對於 LT-ZnO，HT-ZnO/sapphire 界面存在著較少的缺陷以及較完美的接合行為，故在此方向上，ZnO 的晶格趨近於被基板完全應變的狀態。

值得注意的是，在降溫過程中，不論沉積溫度高低，RHEED 繞射圖形都會發生明顯的變化，而經由改變降溫速率，也可以發現到較高的降溫速率下，ZnO 表面會出現沿著 $[1\bar{1}00]_{\text{ZnO}}$ 方向之凹痕，光激發光譜亦可發現到高速降溫試片存在著較高的缺陷發光行為，以及較低的載子複合發光效率；由於 ZnO 與藍寶石在 $[0001]_{\text{ZnO}}$ 方向上存在著顯著的熱膨脹錯配度，推測此與其熱膨脹係數的差異有關。

參考文獻

- [4.1] T.C. Zhang, Z.X. Mei, A.Yu Kuznetsov, X.L. Du, Realization of non-polar ZnO $(1\bar{1}\bar{2}0)$ homoepitaxial films with atomically smooth surface by molecular beam epitaxy, *J.Cryst. Growth* 325, 93 (2011).
- [4.2] J. W. Lee, S. K. Han, S.-K. Hong, J. Yong Lee, Takafumi Yao, Characterization of microstructure and defects in epitaxial ZnO $(1\bar{1}\bar{2}0)$ films on Al₂O₃ (1102) substrates by transmission electron microscopy, *J. Cryst. Growth* 310, 4102 (2008).
- [4.3] J. W. Lee, S. K. Han, S.-K. Hong, J. Y. Lee, Investigation of initial growth and very thin $(1\bar{1}\bar{2}0)$ ZnO films by cross-sectional and plan-view transmission electron microscopy, *Appl. Surf. Sci.*, 256, 1849 (2010).
- [4.4] J.-M. Chauveau, C. Morhain, M. Teisseire, M. Laügt, C. Deparis, J. Zuniga-Perez, B. Vinter, (Zn, Mg)O/ZnO-based heterostructures grown by molecular beam epitaxy on sapphire: Polar vs. non-polar, *Microelectron. J.*, 40, 512 (2009).
- [4.5] D. B. Geohegan and A. A. Puretzky, Dynamics of laser ablation plume penetration through low pressure background gases, *Appl. Phys. Lett.*, 67, 197 (1995).
- [4.6] G. Koster, G. J. H. M. Rijnders, D. H. A. Blank, and H. Rogalla, Imposed layer-by-layer growth by pulsed laser interval deposition, *Appl. Phys. Lett.*, 74, 3729 (1999).
- [4.7] W. Hong, H. N. Lee, M. Yoon, H. M. Christen, D. H. Lowndes, Z. Suo, and Z. Zhang, Persistent step-flow growth of strained films on vicinal substrates, *Phys. Rev. Lett.*, 95, 095501 (2005).
- [4.8] J. P. Hirth and G. M. Pound, Condensation and evaporation: nucleation and growth kinetics pergammon, Oxford, (1963).
- [4.9] S. B. Lee, Y.-M. Kim, D.-S. Ko, T.-Y. Ahn, Y.-W. Kim, and J. Park, Kinetic roughening of a ZnO grain boundary, *Appl. Phys. Lett.*, 96, 191906 (2010).

- [4.10] E. R. Dobrovinskaya, L. A. Lytvynov, V. Pishchik, *Sapphire - Material, Manufacturing, Applications*, Springer (2009)
- [4.11] A. Wandera, N.M. Harrison, An ab initio study of ZnO(10̄10), *Surf. Sci.*, 457, L342 (2000).
- [4.12] A. Wandera, N.M. Harrison, An ab-initio study of ZnO(11̄20), *Surf. Sci.*, 468, L851 (2000).
- [4.13] A. Wander, F. Schedin, P. Steadman, A. Norris, R. McGrath, T.S. Turner, G. Thornton, N.M. Harrison, Stability of polar oxide surfaces, *Phys Rev Lett.*, 86, 3811 (2001).
- [4.14] J. Narayan and B. C. Larson, Domain epitaxy: A unified paradigm for thin film growth, *J. Appl. Phys.*, 93, 278 (2003).
- [4.15] P. Pant, J.D. Budai, and J. Narayan, Nonpolar ZnO film growth and mechanism for anisotropic in-plane strain relaxation, *Acta Mater.*, 58, 1097 (2010).
- [4.16] G. Saraf, T. Siegrist, Y. Lu, Structural anisotropy in a-Mg_xZn_{1-x}O ($0 \leq x \leq 0.33$) films on r-sapphire, *J. Vac. Sci. and Tech. B*, 27, 1620 (2009).
- [4.17] S. C. Seel, C. V. Thompson, S. J. Hearne, and J. A. Floro, Tensile stress evolution during deposition of Volmer–Weber thin films, *J. Appl. Phys.*, 88, 7079 (2000).
- [4.18] L. B. Freund, S. Suresh, *Thin Film Materials: Stress, Defect Formation and Surface Evolution*, Cambridge University Press, (2004).
- [4.19] P.R. Guduru, E. Chason, L.B. Freund, Mechanics of compressive stress evolution during thin film growth, *J. Mech. Phys. Solids*, 51, 2127 (2003).
- [4.20] J. Smalc-Koziorowska, G. Tsakatouras, A. Lotsari, A. Georgakilas, and G. P. Dimitrakopoulos, The defect character of GaN growth on r-plane sapphire, *J. Appl. Phys.*, 107, 073525 (2010).
- [4.21] S.K. Han, S.K. Hong, J.W. Lee, J.Y. Lee, J.H. Song, Y.S. Nam, S.K. Chang, T. Minegishi, T. Yao, Structural and optical properties of non-polar A-plane ZnO films grown on R-plane sapphire substrates

- by plasma-assisted molecular-beam epitaxy, *J. Cryst. Growth*, 309, 121 (2007).
- [4.22] J.-M. Chauveau, P. Vennéguès, M. Laügt, C. Deparis, J. Zuniga-Perez, and C. Morhain, Interface structure and anisotropic strain relaxation of nonpolar wurtzite $(11\bar{2}0)$ and $(10\bar{1}0)$ orientations: ZnO epilayers grown on sapphire, *J. Appl. Phys.*, 104, 073535 (2008).
- [4.23] B. H. Kong, H. K. Cho, K. M. Song, D. H. Yoon, Effect of vicinal off-cut substrates on the basal stacking fault density in nonpolar a-GaN epilayers, *J. Cryst. Growth*, 328, 1 (2011).
- [4.24] G. P. Dimitrakopoulos, Interfacial sources of extended defects in nonpolar and semipolar III-Nitride semiconductors, *J. Phys. Conf. Ser.*, 281, 012012 (2011).
- [4.25] W. M. Yim and R. J. Paff, Thermal expansion of AlN, sapphire, and silicon, *J. Appl. Phys.*, 45, 1456 (1974).
- [4.26] CINDAS LLC, Thermophysical Properties of Matter Database 7, (2011). <https://cindasdata.com/Applications/TPMD/>
- [4.27] H. Sawada, R. Wang, A. W. Sleight, An electron density residual study of zinc oxide, *J. Solid State Chem.*, 122, 148 (1996).
- [4.28] J.-M. Chauveau, C. Morhain, B. Lo, B. Vinter, P. Vennéguès, M. Laügt, D. Buell, M. Tesseire-Doninelli, G. Neu, Growth and characterization of A-plane ZnO and ZnCoO based heterostructures, *Appl. Phys. A*, 88, 65 (2007).
- [4.29] J. Fallert, R. Hauschild, F. Stelzl, A. Urban, M. Wissinger, H. Zhou, C. Klingshirn, and H. Kalt, Surface-state related luminescence in ZnO nanocrystals, *J. Appl. Phys.*, 101, 073506 (2007).
- [4.30] M. Schirra, R. Schneider, A. Reiser, G.M. Prinz, M. Feneberg, J. Biskupek, U. Kaiser, C.E. Krill, K. Thonke, and R. Sauer, Stacking fault related 3.31-eV luminescence at 130-meV acceptors in zinc oxide, *Phys. Rev. B.*, 77, 125215 (2008).
- [4.31] B. Sieber, A. Addad, S. Szunerits, and R. Boukherroub, Stacking faults-induced quenching of the UV luminescence in ZnO, *J. Phys. Chem. Lett.*, 1, 3033 (2010).

第五章、鋁摻雜氧化鋅磊晶薄膜

在 ZnO 的摻雜方面，藉由摻雜鋁、鎵、銦等元素，皆可增加 ZnO 的電子載子濃度，其中由於相對低成本且無毒，鋁摻雜氧化鋅 (Al-doped ZnO, ZnO:Al) 更是被廣泛研究；然而，目前大多數的研究都是以非晶/多晶製備的透明導電薄膜為主，對於 ZnO:Al 磊晶薄膜的研究相當有限，針對非極性 ZnO:Al 磊晶薄膜的研究更是相當稀少 [5.1 – 5.4]。Srikant 等人於 1995 年就曾對 ZnO:Al 成長於各種晶面的藍寶石基板進行研究，並發現到於 R 面藍寶石基板上成長的 A 面 ZnO:Al 具有最低的載子濃度 [5.2]，Kuppusami 等人亦針對製程壓力進行研究，發現 10^{-3} torr 為 ZnO:Al 最合適的成長壓力 [5.3]，而 Karger 等人亦曾經成長 A 面 ZnO:Al 於 SrTiO₃ 基板，並發現到當沉積溫度超過 800°C，其磊晶行為將轉為成長多晶薄膜 [5.1]。有鑑於 ZnO:Al 具備作為 n-type 磊晶層的潛力，但是相關的基礎研究仍相當匱乏，本研究也針對 ZnO:Al 的非極性磊晶行為進行研究，其結果亦有助於增進對 AZO 透明導電膜的了解。

5.1 磊晶成長

本章節所有 ZnO:Al 試片皆以美國 Admat 公司製備的 99.0 wt%

ZnO 、1.0 wt% Al_2O_3 商用靶製備，然而，相同的成長行為以及表面形貌，亦可於中科院五所以灌漿法製備的 98.0 wt% ZnO 、2.0wt% Al_2O_3 自製靶所製備之試片觀測到。

在 ZnO:Al 的成長過程中，其表面的演變與形貌與純 ZnO 都有著極大的差異。如圖 5-1 所示，開始沉積前，RHEED 可清楚觀查到筆直的繞射線條，顯示此時 ZnO:Co 緩衝層表面應當相當平坦[5.5]，然而，當 ZnO:Al 開始沉積後，其繞射線條馬上開始收斂，儘管只有 600 pulses 的沉積量，原先的繞射線條亦已近乎縮成點狀。若以 AFM 量測 ZnO:Al 的表面形貌，其表面如圖 5-2 所示，為極粗糙的不規則狀晶粒伴隨著條紋的形貌。不論成長 ZnO:Al 於藍寶石基板是用高溫氧化鋅緩衝層、低溫氧化鋅緩衝層，甚至鈷摻雜氧化鋅(ZnO:Co)的平坦緩衝層表面，其結構都相當粗糙，RHEED 也都是呈現點狀的繞射訊號，由此可推測，鋁的摻雜可能在某方便改變了氧化鋅的成長行為，因而使氧化鋅的成長機制有了顯著的差異。

儘管鋁的摻雜讓 ZnO 的成長機制有了顯著的改變，但是其磊晶方向關係並沒有因此受到影響，其磊晶方向關係如圖 5-3 所示，晶 X 光繞射確定為 $(1\bar{1}20)_{\text{ZnOAl}} // (10\bar{1}\bar{2})_{\text{sapphire}}$ 、 $[000\bar{1}]_{\text{ZnOAl}} // [\bar{1}0\bar{1}\bar{1}]_{\text{sapphire}}$ 的磊晶關係，

並沒有與一般 ZnO/R 面藍寶石的磊晶關係有所不同；然而，ZnO:Al 之結晶品質相較於純 ZnO，卻顯得非常低落，其 XRCs 不論是//c 或 \perp c 方向，其半高寬都寬過 1.5° ，且即便增加沉積量，其品質仍不會有任何改進，反而可能在//c 方向逐漸變寬。

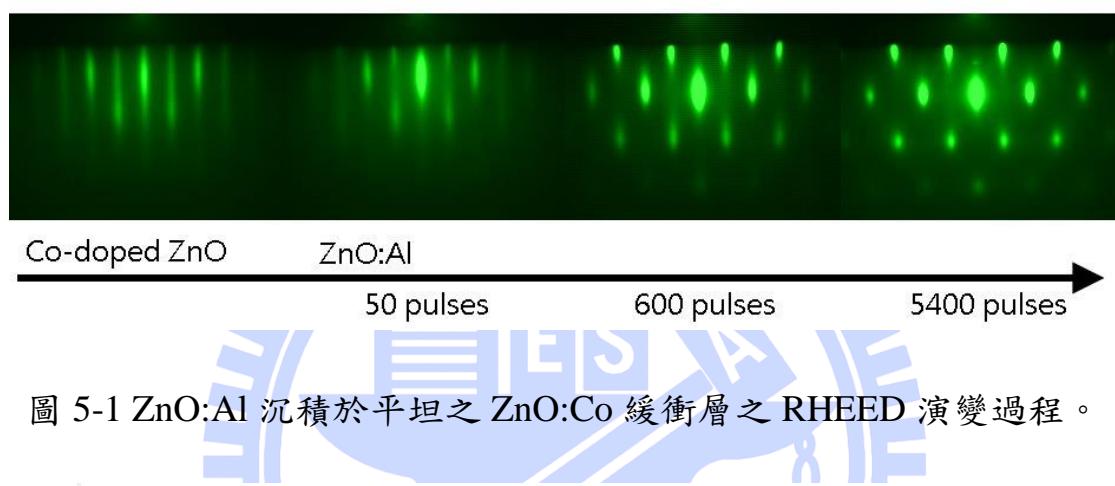


圖 5-1 ZnO:Al 沉積於平坦之 ZnO:Co 緩衝層之 RHEED 演變過程。

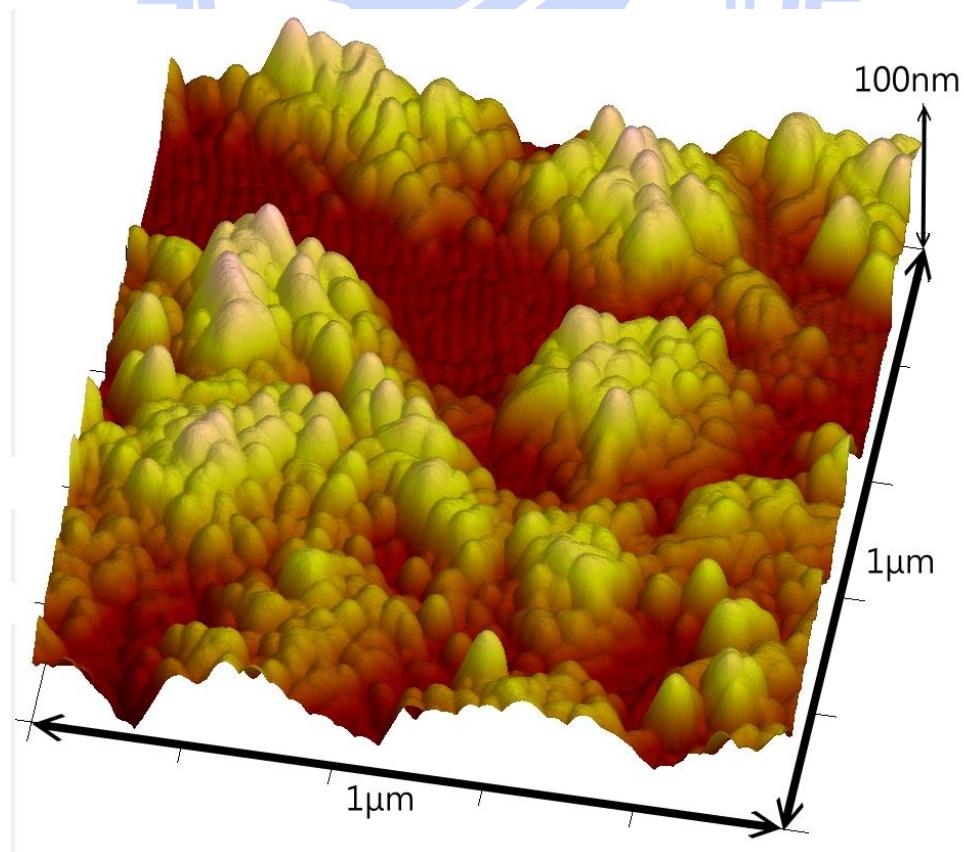


圖 5-2 粗糙 ZnO:Al 之 AFM 表面影像。

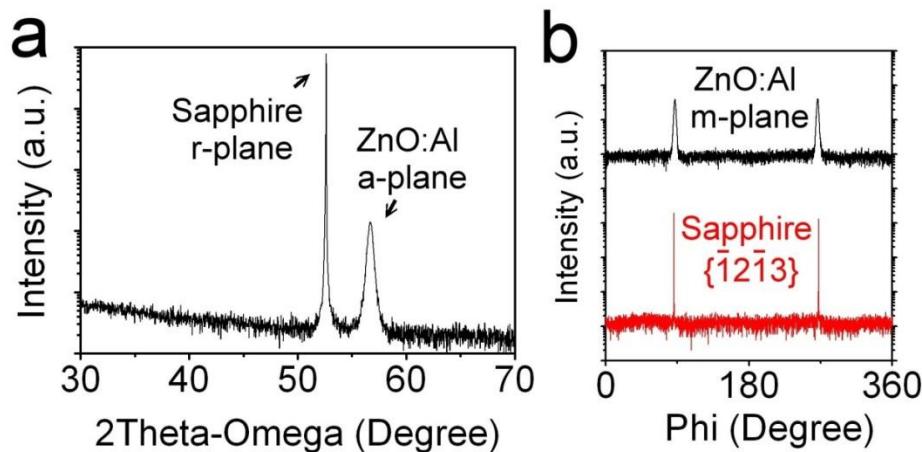


圖 5-3 ZnO:Al 成長於藍寶石基板之 XRD (a)2θ-ω與(b)φ-scan 圖。

5.2 冷卻速率之影響

在一般非極性纖鋅礦磊晶於 R 面藍寶石基板時，由於[0001]方向的晶格匹配度較高，通常 $\text{XRC} // c$ 往往會較 $\text{XRC} \perp c$ 窄，然而，在多次不同製程的實驗中，ZnO:Al 不僅沒有較窄的 $\text{XRC} // c$ ，甚至有可能會較 $\text{XRC} \perp c$ 來的寬，儘管結晶性可能由於其 3D 成長模式而低落，但是這異常的結構異向性卻令人感到好奇。

另一方面，儘管 ZnO:Al 磊晶的表面大多為粗糙的表面所構成，但是其仍有部份為條紋的區域。由於非極性纖鋅礦結構的成長異向性，條紋通常是平行於 c 軸的方向。然而，ZnO:Al 的條紋卻是垂直於 c 軸。由於在降溫速率 $> 100^\circ\text{C}/\text{min}$ 的純氧化鋅磊晶膜，我們也曾觀察

到沿著 $[1\bar{1}00]_{\text{ZnO}}$ 方向的凹痕，為了確定 ZnO:Al 的條紋以及異常的結晶異向性是否與降溫速率有關，本研究亦針對 ZnO:Al 進行降溫速率的實驗。

與純 ZnO 的前處理相同，在開始沉積前，基板已完成 850°C 的熱清潔程序，才降至成長溫度準備成長，在 ZnO:Al 的降溫實驗中，製程溫度是設定在 700°C ，氧分壓為 10^{-3} torr，隨後以5Hz的雷射頻率沉積200nm的 ZnO:Al 於藍寶石基板上，結束後，於原本製程的氧壓下以 $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以及 $>100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率進行降溫，其表面形貌與XRCs結果如圖5-4所示。

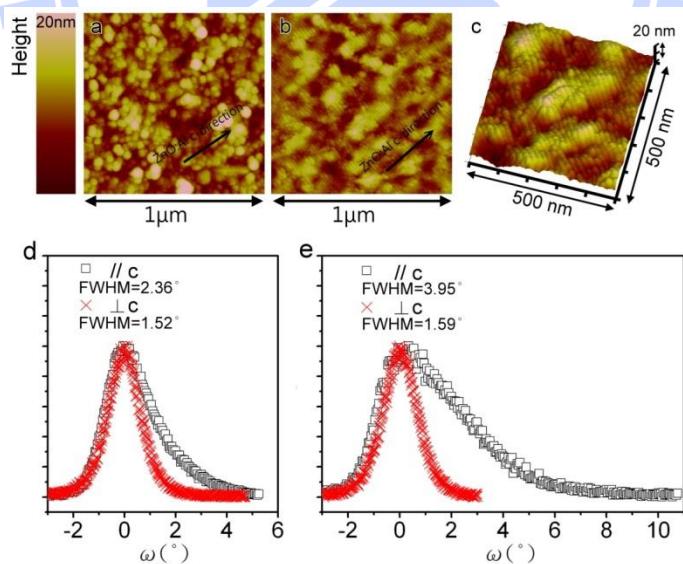


圖 5-4 200nm ZnO:Al 磚晶膜以(a)、(d) $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以及(b)、(e) $>100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降溫之(a)、(b)AFM 表面形貌以及(d)、(e)XRCs，(c)為(b)

之局部 3D 形貌。

圖 5-4(a)與(b)分別為降溫速率為 $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以及 $>100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的 ZnO:Al 磷晶膜表面形貌，於 $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降溫的試片，其表面偏向於不規則粗糙表面，於部份區域可以觀察到垂直於 c 軸方向的條紋，然而，當降溫速率增加到 $>100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，其整個表面已被垂直 c 軸方向的條紋所佈滿，若以 3D 視角進行檢視，如圖 5-4(c)所示，可發現到 ZnO:Al 表面仍存在沿著 c 軸方向的條紋晶粒，只是由於垂直 c 軸方向佈滿間距為 20-30nm，深度為 0.5-1nm 的凹痕，而沿著 c 軸的晶粒則因為其坡度較緩，因而於俯視圖較不易被發現。

$>100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的降溫速率除了對表面形貌產生巨大的影響外，對試片的結晶性也存在著顯著的影響，圖 5-4(d)為 $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降溫的 ZnO:Al 磷晶，其 XRC //c 與 $\perp c$ 半高寬分別為 2.36° 與 1.52° ，除了異常的發現 XRC //c 較寬外，也可發現其 XRC //c 有著些微的不對稱情形。此現象在 $>100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的降溫速率時更加明顯，其 $\perp c$ 方向仍維持在 1.59° 左右的半高寬，然而，在 //c 方向卻寬化至 3.95° ，且相較於 $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 試片， $>100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 有著更為明顯的 XRC 不對稱性。、

為了更加瞭解此 XRC 的不對稱分佈，本研究量測 $(11\bar{2}0)_{\text{ZnO:Al}}$ 、

$(1\bar{1}\bar{2}2)_{ZnO:Al}$ 、以及 $(20\bar{2}4)_{sapphire}$ 之 RSM 圖，並與純氧化鋅同樣於相同製程、降溫條件的 RSMs 加以比較。圖 5-5(a)為 ZnO:AlA 面與藍寶石基板 R 面之 RSM 圖，圖 5-5(b)則為相同條件之氧化鋅/藍寶石 RSM 圖。可以清楚發現，ZnO:Al 在倒空間往左方明顯的拖曳，而純氧化鋅的試片並無此現象存在，若搭配 $(1\bar{1}\bar{2}2)_{ZnO:Al}$ 繞射訊號一起判讀(圖 5-5(c))，可確定此拖曳乃沿著逆時針方向的傾斜，而非單純往特定方向的拖曳行為，有趣的是，若仔細觀察藍寶石基板 $(20\bar{2}4)_{sapphire}$ 之繞射訊號，其分佈亦存在著與 ZnO:Al 反方向的傾斜拖曳，這暗示著 ZnO:Al 以及藍寶石基板間曾受到彼此作用力的相互影響，因而使其呈現反方向的傾斜行為；若仔細針對純氧化鋅在 $>100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率降溫後的試片進行研究，其 $(1\bar{1}20)_{ZnO}$ 或 $(1\bar{1}\bar{2}2)_{ZnO}$ 如圖 5-5(b)與(e)所示，皆沒有發現到類似於圖 5-5(a)與(c)的傾斜拖曳現象，然而其基板之 $(20\bar{2}4)_{sapphire}$ 確存在著類似於圖 5-5(d)的不對稱分佈。

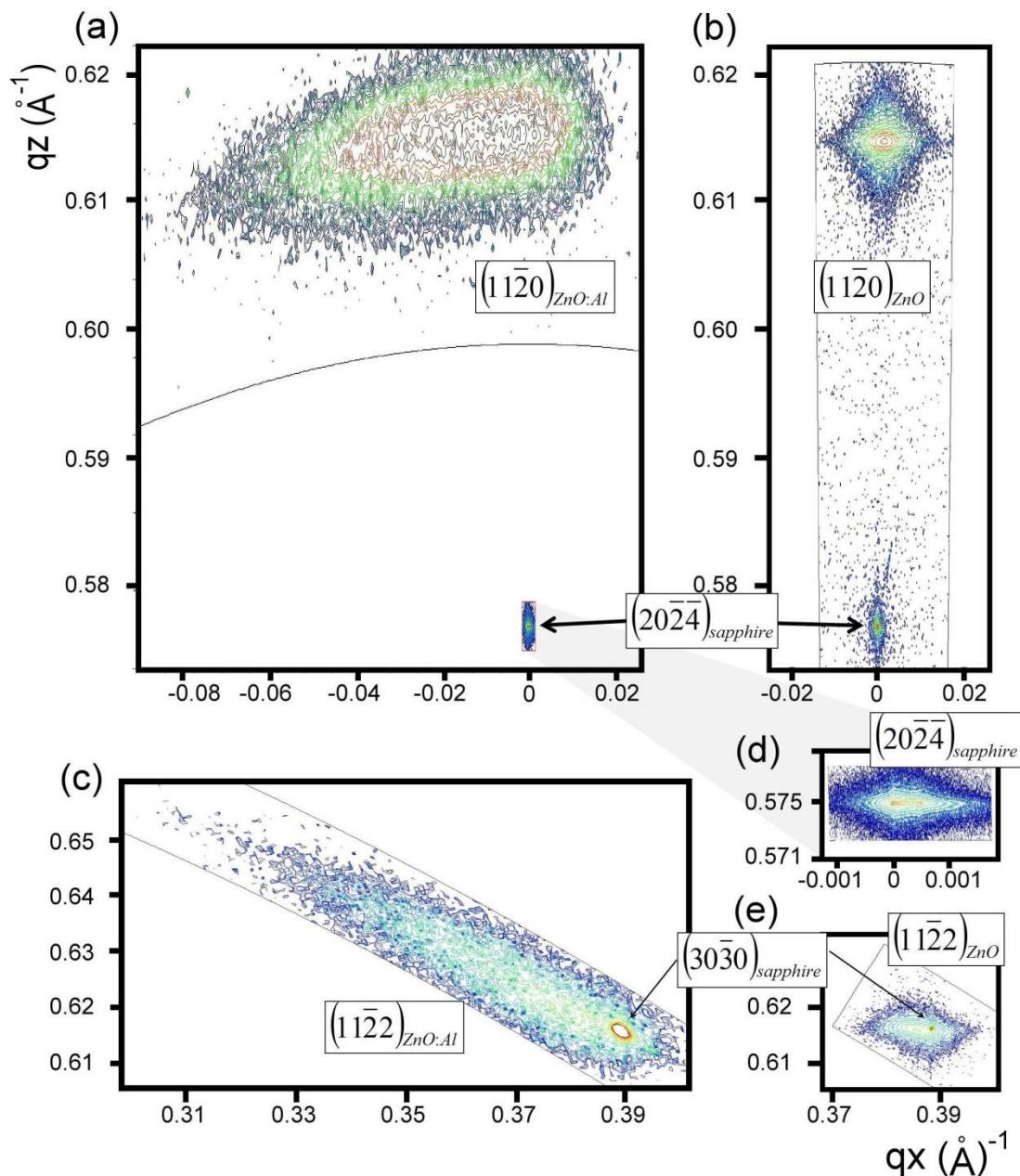


圖 5-5 (a)、(c)、(d)200 nm ZnO:Al、(b)、(e)200nmZnO 以 $>100^\circ\text{C}/\text{min}$

降溫之(a)、(b) $(11\bar{2}0)_{\text{ZnO}}$ 、 $(20\bar{2}4)_{\text{sapphire}}$ 全域 RSM(c)、(e) $(11\bar{2}2)_{\text{ZnO}}$ RSM，

(d) $(20\bar{2}4)_{\text{sapphire}}$ RSM。

圖 5-6(a)為 $>100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降溫之ZnO:Al沿 $[1\bar{1}00]_{\text{ZnOAl}}$ 方向觀察之穿透式電子顯微鏡影像，在磊晶薄膜最上層，可以觀察到明顯的鋸齒狀表面，由於此觀察方向為 $[1\bar{1}00]_{\text{ZnOAl}}$ ，推測此與AFM觀察到垂直於c軸方向的凹痕有關；此外，磊晶薄膜整體可以看到佈滿許多傾斜 40° 左右的對比從試片表面往基板延伸；圖5-6(b)-(d)分別為磊晶膜上半部，磊晶膜整體與界面，以及磊晶膜近界面處之擇區繞射影像。在圖5-6(c)整體的擇區繞射影像與RSMs中 $(11\bar{2}0)_{\text{ZnOAl}}$ 、 $(11\bar{2}2)_{\text{ZnOAl}}$ 觀察到的拖曳現象相似，可發現ZnO:Al整體相對於基板，存在著一逆時針的旋轉關係，而若以較小的擇區繞射光圈從界面逐漸往試片表面觀察，可發現到於磊晶膜底層接近基板處，其ZnO:Al與基板間並不存在著明顯的傾斜，而隨著觀察區域往上移動，當圈選範圍包含到前面所觀察到的傾斜對比時，其ZnO:Al繞射訊號開始與基板出現相對的旋轉關係，隨著觀察範圍越接近表面，其分佈越廣，相對旋轉角度越大。

圖5-7(a)與(b)為對此試片分別以 $g_{\text{ZnOAl}} = 11\bar{2}0$ 以及 $g_{\text{ZnOAl}} = 0002$ 之雙束條件拍攝之暗視野影像，無論是圖5-7(a)或(b)，皆可觀察到此傾斜的缺陷特徵，此缺陷對比無法在此任一條件下完全消失，推測此對比可能由同時包含a與c位移分量之缺陷所組成。實際上，此傾斜角度

並非固定值，在觀察不同降溫條件的試片時，可觀查到此傾斜角度會隨著不同降溫速率有所改變(較慢的降溫速率，其傾斜角度約略只有 $10\text{--}20^\circ$)。考慮此傾斜角並非沿著特定晶面，且同時包含著 a 與 c 的位移向量，實際上，在 HREM 晶格影像的觀察中，的確可以看到許多如圖 5-7(c)所圈出包含 $a+c$ 分量的布格迴路，但是整體上來說，此界面上亦存在著許多單純 a 或單純 c 分量的多餘半平面。由於此缺陷角度會隨著降溫速率而改變，且同時包含 a 、 c 、以及 $a+c$ 分量的多餘半平面，我們無法直接確定此對比究竟屬於何種缺陷所造成，但是極有可能是在降溫過程中所產生的非對稱小角度晶界[5.6–5.8]。

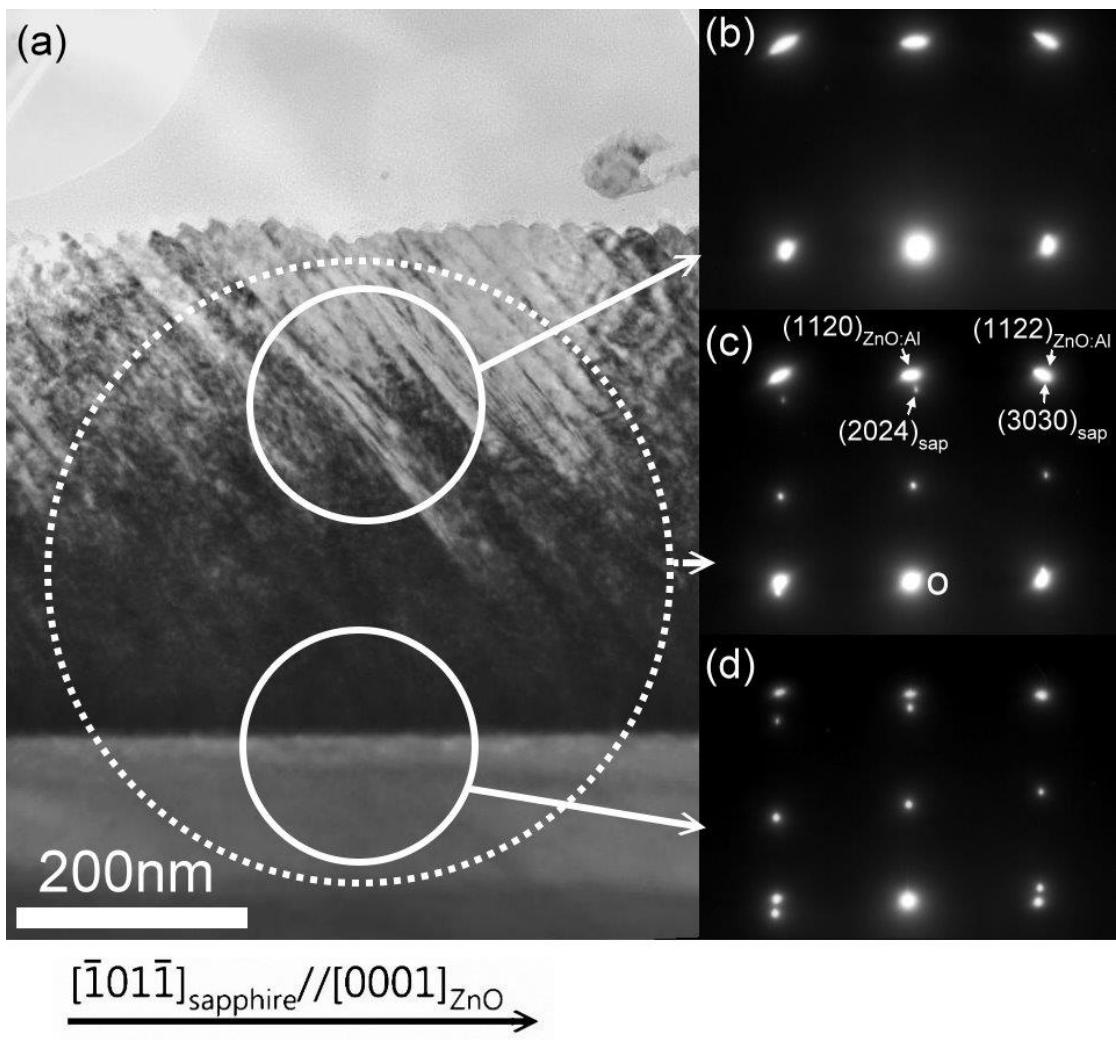


圖 5-6 >100°C/min 降溫之 400nm ZnO:Al/R 面藍寶石沿著 $[1\bar{1}00]_{\text{ZnO:Al}}$ 觀察之(a)XTEM BF 影像、(b)表層薄膜、(c)整體薄膜/界面以及(d)界面擇區繞射圖。

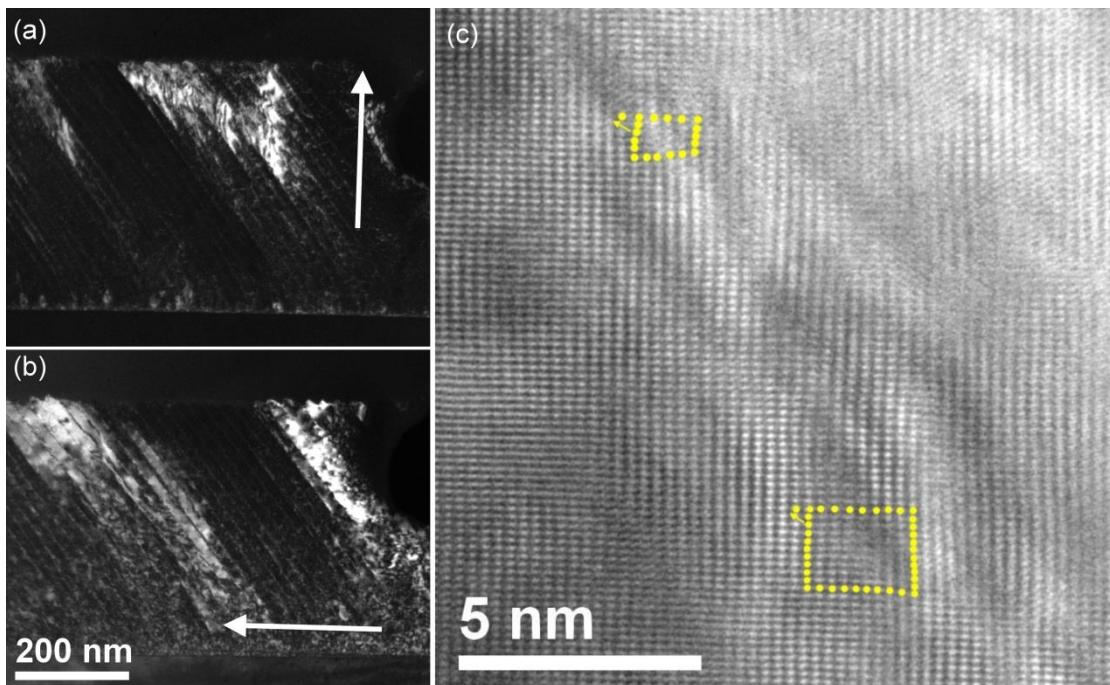


圖 5-7 >100°C/min 降溫之 400nm ZnO:Al/R 面藍寶石沿著近 $[1\bar{1}00]_{\text{ZnOAl}}$

觀察之(a) $g_{\text{ZnOAl}} = 1\bar{1}20$ 以及(b) $g_{\text{ZnOAl}} = 0002$ 之雙束暗視野 g-3g 影像，(c) 為對應某一斜紋之晶格影像。

除了表面、結構的影響，我們也針對不同降溫速率對其電性的影響進行霍爾量測，對於 30°C/min 與 100°C/min 降溫之 $\text{Zn}_{0.99}\text{Al}_{0.1}\text{O}$ 試片，其載子濃度、電阻率與載子濃度分別為 $3.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、 $1.62 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ 、 $10.9 \text{ cm}^2/\text{V-s}$ (30°C/min) 以及 $6.7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、 $6.37 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ 、 $14.7 \text{ cm}^2/\text{V-s}$ (100°C/min)，然而，由於降溫較慢的試片由於會待在含氧的高溫環境下更長的時間，所以可能會導致部份載子被氧所補償的現象[5.9]，故我們又針對相同製程條件，以 30°C/min，改變冷卻環境

為超高真空($<10^{-6}$ torr)以及高氧(~1 torr)進行測試。結果的確顯示，高氣環境的試片電阻率無法測得(已超過儀器量測上限)，呈絕緣態，而超高真空降溫的載子濃度則增加至 $5.43 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ；然而，由於超高真空降溫的載子遷移率大幅下降至只剩下 $0.6 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ，故其電阻率也提高至 $2.06 \times 10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$ 。在此改變降溫氧分壓的實驗中，意外的發現到降溫的氧分壓也對其結構產生顯著的影響，圖 5-8(a)與(b)分別為超高真空環境以及高氧氣氛下，同樣以 $30^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率降溫之試片，圖 5-8(a)可見到真空降溫的 $(11\bar{2}0)_{\text{ZnO:Al}}$ 有著與圖 5-5(a)相同的拖曳現象，而圖 5-8(b)儘管還是可以發現到高氧降溫試片的 $(11\bar{2}0)_{\text{ZnO:Al}}$ 仍舊存在著不對稱，但是相比於高降溫速率，以及超高真空降溫的試片，此不對稱性已經輕微許多，XRC//c 亦已減少至 1.5° 。

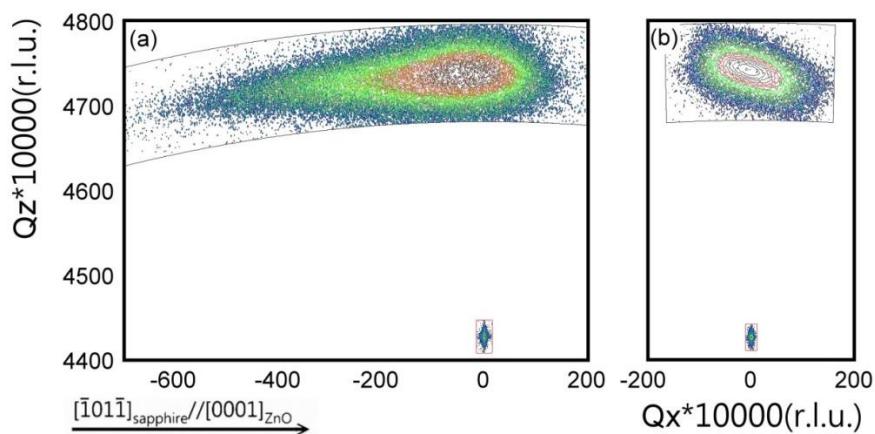


圖 5-8 200nm ZnO:Al 於 (a) $< 10^{-6}$ torr、(b) > 1 torr 氧分壓環境以 $30^\circ\text{C}/\text{min}$ 降溫之 $(11\bar{2}0)_{\text{ZnO}}$ 、 $(20\bar{2}4)_{\text{sapphire}}$ RSM。

在本研究中，我們確實發現到此種特殊的缺陷行為與降溫速率以及降溫氣氛有關，然而，在數次純氧化鋅以相似條件進行降溫實驗，卻無法觀察到 ZnO:Al 磷晶膜所發現的表面形貌、非對稱 XRC 等現象沉積 $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$ 薄膜之實驗結果，亦不曾觀察到此現象。

1960 年代，Pater 等人曾以鋒做研究主題，探討不同種類雜質的摻雜，對半導體機械性質所產生的影響[5.10, 5.11]，其發現到，對於鋒半導體材料來說，重摻雜施體($>10^{18}$ atoms/cm⁻³)將降低其降伏強度，而重摻雜受體則會提高其降伏強度；若摻雜物同樣為 4 價(ex: 錫 Sn)，則對鋒的機械性質並不會產生影響。Sumino 等人亦於矽以及其他 III-V 族半導體，發現到摻雜種類對半導體之機械性質將產生影響 [5.12, 5.13]。我們無法確認在 ZnO:Al 所觀察到的現象是否與此有關，很明顯的尺寸效應是其中要考慮的因子，因為 Al 離子之尺寸(半徑 0.39Å)遠小於 Zn (0.60Å)[5.14]，這或許是我們未來設計實驗的思考方向之一。

總結 ZnO 與 ZnO:Al 的差異，由於磷晶行的差異，ZnO:Al 不僅表面相較於 ZnO 磷晶膜粗糙許多，其結晶品質亦明顯較 ZnO 磷晶膜差。值得注意的是，ZnO:Al 的結晶性對於降溫參數極其敏感，較高

的降溫速率，或較低的氧壓，都會明顯造成 ZnO:Al 沿著 $[1\bar{1}00]_{\text{ZnOAl}}$ 的傾斜行為。

參考文獻

- [5.1] M. Karger and M. Schilling, Epitaxial properties of Al-doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition on SrTiO₃ (001), Phys. Rev. B, 71, 075304 (2005).
- [5.2] V. Srikant, V. Sergio, D. R. Clarke, Epitaxial aluminum-doped zinc oxide thin films on sapphire: I, effect of substrate orientation, J. Amer. Ceram. Soc., 78, 1931 (1995).
- [5.3] P. Kuppusami, G. Vollweiler, D. Rafaja, and K. Ellmer, Epitaxial growth of aluminium-doped zinc oxide films by magnetron sputtering on (001), (110), and (012) oriented sapphire substrates, Appl. Phys. A 80, 183 (2005).
- [5.4] M. Kumar, R. M. Mehra, and S.-Y. Choi, Effect of oxygen ambient on structural, optical and electrical properties of epitaxial Al-doped ZnO thin films on r-plane sapphire by pulsed laser deposition, Curr. Appl. Phys. 9, 737 (2009).
- [5.5] J.-M. Chauveau, C. Morhain, B. Lo, B. Vinter, P. Vennéguès, M. Laügt, D. Buell, M. Tesseire-Doninelli, G. Neu, Growth and characterization of A-plane ZnO and ZnCoO based heterostructures, Appl. Phys. A, 88, 65 (2007).
- [5.6] B. Hensel, G. Grasso, and R. Flükiger, Limits to the critical transport current in superconducting (Bi,Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀ silver-sheathed tapes: The railway-switch model, Phys. Rev. B, 51, 15456 (1995).
- [5.7] G. N. Riley A. P. Malozemoff Q. Li S. Fleshler T. G. Holesinger, The freeway model: New concepts in understanding supercurrent transport in Bi-2223 tapes, JOM, 49, 24 (1997).

- [5.8] K. Kishida, N.D. Browning, Direct atomic scale imaging of grain boundaries and defects in Bi-2223/Ag high-T_c superconducting tapes, *Physica C*, 351, 281 (2001).
- [5.9] S. Lany and A. Zunger, Dopability, intrinsic conductivity, and nonstoichiometry of transparent conducting oxides, *Phys. Rev. Lett.*, 98, 045501 (2007).
- [5.10] J. R. Patel, A. R. Chaudhuri, Charged impurity effects on the deformation of dislocation-free germanium, *Phys. Rev.*, 143, 601 (1966).
- [5.11] J. R. Patel and P. E. Freeland , Change of dislocation velocity with fermi level in silicon, *Phys. Rev. Lett.*, 18, 833–835 (1967).
- [5.12] Yu. L. Imai and K. Sumino, In situ x-ray topographic study of the dislocation mobility in high-purity and impurity-doped silicon crystals, *Phil. Mag. A*47, 599 (1983)
- [5.13] K. Sumino, I. Yonenaga, Interactions of impurities with dislocations: mechanical effects, *Solid State Phenom.*, 85, 145 (2002).
- [5.14] R.D. Shannon and C.T. Prewitt, Effective ionic radii in oxides and fluorides, *Acta Cryst.*, B25, 925 (1969)

第六章、總結與未來展望

6.1 總結

本研究探討氧化鋅以及鋁摻雜氧化鋅於 R 面藍寶石基板之成長行為，藉由雷射蒸鍍系統，在製程溫度 350-850°C 皆可成長出磊晶關係為 $(1\bar{1}20)_{\text{ZnO}} // (10\bar{1}\bar{2})_{\text{sapphire}}$ 、 $[000\bar{1}]_{\text{ZnO}} // [\bar{1}0\bar{1}\bar{1}]_{\text{sapphire}}$ 的磊晶薄膜。

基板溫度於 600°C 以下時，氧化鋅之成核平台上的島狀成核為主而當基板溫度高過 600°C 時，其初始成長的表面則呈現由階梯狀的表面形貌。然而，不論製程溫度高低，當氧化鋅已完全覆蓋表面後，其磊晶行為皆呈現 3D 島狀成長。對於鋁摻雜氧化鋅方面，無論是成長於藍寶石基板，或者是階梯狀、條紋狀、甚至平坦的氧化鋅表面， ZnO:Al 皆傾向以 3D 島狀模式進行成長。

在結構方面，由於纖鋅礦結構 A 面本身較低的對稱性，以及氧化鋅 A 面與藍寶石 R 面存在著相當程度的晶格匹配異向性，故以 R 面藍寶石為基板所成長出之 A 面氧化鋅，有明顯的結構異向性。

AFM 表面形貌觀測結果顯示，不論是高溫或低溫製程的氧化鋅，隨著沉積量的增加，最終都會成為 c 方向條紋主導的表面形貌，然而

在 ZnO:Al 方面，其表面相對粗糙。

應變方面，沿著 $[1\bar{1}00]_{\text{ZnO}} // [\bar{1}210]_{\text{sapphire}}$ 具有著 18.3% 的晶格錯配度，TEM 觀察顯示低溫氧化鋅傾向於界面產生布格向量為 $[1\bar{1}00]_{\text{ZnO}}$ 之差排，而高溫氧化鋅則以布格向量為 $[\bar{1}210]_{\text{ZnO}}$ 的差排為主，由於其 DME 週期大約為由 $5_{\text{ZnO}}:6_{\text{sapphire}}$ 或 $6_{\text{ZnO}}:7_{\text{sapphire}}$ ，而 $[1\bar{1}00]_{\text{ZnO}}$ 有著較大的布格向量以及存在著兩個多餘半平面，故低溫氧化鋅界面上存在的錯配差排有著較大的平均間距(2.8-3.4nm)，並且一次多餘半平面皆成對出現；而高溫氧化鋅則為之差排僅為一個多餘半平面，平均間距為 1.3-2.2nm。

然而，儘管 $[1\bar{1}00]_{\text{ZnO}} // [\bar{1}210]_{\text{sapphire}}$ 方向上的晶格應力可快速釋放，但是經由 HRXRD 量測，發現較低的沉積溫度仍存在些微的殘留張應變，而高溫製程之氧化鋅於表面異向性出現前，卻觀察到壓應變的存在，此殘留應變的區別可能與表面形貌以及製程溫度的差異有關。

在 $[0001]_{\text{ZnO}}$ 方向上，由於晶格匹配度較高，無論是高溫或低溫沉積的氧化鋅，皆存在著明顯的殘留壓應變。對於高溫氧化鋅來說，其界面上僅存在非常稀少的錯配差排，且界面接合完美，故高溫氧化鋅 $[0001]$ 方向之晶格幾乎呈現被基板完全應變的狀態(fully strained)。

然而，由於低溫氧化鋅存在著較多的錯配差排以及較不完美的界面接合情形，故此方向上的應力有存在著些微的釋放。

在冷卻的過程中，從 RHEED 圖型觀察到 ZnO 薄膜發生明顯的變化。在較高的降溫速率量測到的 ZnO XRC 變寬，這是因較高的缺陷密度。然而，若磊晶膜為 ZnO:Al，較高的降溫速度不僅將使 XRC 極為明顯的非對稱寬化外，更會於表面產生許多垂直 c 方向的條紋，若以穿透式電子顯微鏡從 $[1\bar{1}00]_{ZnO}$ 方向進行觀察，可發現 XRCs 的非對稱寬化是由於 ZnO:Al 從基板往表面逐漸傾斜所造成。除了較高的降溫速率外，在超高真空的環境降溫亦可能促使此現象在較慢的降溫速率發生。由於氧化鋅與藍寶石基板在 $[0001]_{ZnO}$ 方向存在著明顯的熱膨脹錯配度，推測降溫實驗所觀察到的現象與熱應力有關。

6.2 未來展望

從本研究之結果可以確定溫度對非極性 A 面氧化鋅於 R 面藍寶石基板之成長行為以及晶格錯配補償機制有著相當程度的影響，並且也確實發現到降溫過程會造成磊晶薄膜表面的重構，並會由於較高的降溫速率而影響其結晶性。

然而，A 面氧化鋅於 R 面藍寶石基板磊晶行為中，是否跟[0001]方向的錯配補償機制會與疊差以及其所包含的部份錯配差排有關，仍有待直接證據觀察，製程溫度以及降溫速率對非極性膜之疊差形成的影響與如何降低其密度，亦有待更進一步的研究。

而在 ZnO:Al 方面，目前僅知較高的降溫速率以及較低的降溫壓力可能會產生額外缺陷，但是其缺陷結構以及生成機制仍未明朗，有待進一步釐清。

