

國立交通大學

材料科學與工程研究所

博士論文

於鋁酸釷單晶基板成長非極性氧化鋅薄膜
之研究

The Investigation of Non-polar ZnO Growth on
LaAlO₃ Single Crystal Substrate

研究生：何焱騰

指導教授：張立教授

中華民國九十九年十二月二日

於鋁酸鐳單晶基板成長非極性氧化鋅薄膜之研究

研究生:何焱騰

指導教授:張立博士

國立交通大學材料科學與工程研究所博士班

摘要

本論文主要研究以脈衝雷射鍍膜法(Pulsed Laser Deposition, PLD)異質磊晶成長非極性晶面氧化鋅薄膜。所採用之基板為過去常用於合成高溫超導氧化物薄膜之鋁酸鐳(LaAlO_3 , LAO)單晶。本研究除了於(001)面成長氧化鋅外，為得到較佳之晶格匹配度，以成長非極性晶面(a 或 m 面)，利用基板工程觀念設計出不同偏切(miscut)面，(114)及(112)面，其偏切角分別為 19.47° 及 35.26° 。接著運用 PLD 鍍膜技術，實際成長氧化鋅磊晶薄膜。並驗證上述基板工程觀念之設計其可行性。

本論文主要可分為三個主題：

於第一個主題中，主要探討以 PLD 於(001) LaAlO_3 單晶基板成長出非極性 a 面氧化鋅之研究。其中針對成長溫度調變發現， $300\sim 850^\circ\text{C}$ 可成功成長出純相 a 面氧化鋅薄膜，而成長溫度為 150°C 之樣品則呈現 c 面與 a 面氧化鋅共存之現象，這可能是基板表面原子排列有關。以 X 光繞射(XRD)之 θ - 2θ 及 ϕ 角掃描、反射式高能電子繞射

(RHEED)以及原子力顯微鏡(AFM)掃瞄，發現呈現 L-型特徵之雙晶域 (dual domains)結構。橫截面穿透式電子顯微鏡(TEM)影像以及繞射分析均顯示於此基板成長之 a 面氧化鋅，為相互垂直之兩組晶向成長。其薄膜內面(in-plane)之成長排列關係為： $[0001]\text{ZnO} // [1\bar{1}0]\text{LAO}$ 以及 $[1\bar{1}00]\text{ZnO} // [1\bar{1}0]\text{LAO}$ 。雙晶域結構之成長，主要是立方晶 LAO 之(100)面具有四軸對稱。以光致螢光光譜(Photoluminescence, PL)分析發現此試片於 3.31eV 有一强度高之能帶邊緣放射訊號(Near Band edge Emission, NBE)存在，並且無明確之綠光放射訊號。(001) LaAlO_3 因與 a 面氧化鋅之晶格較匹配之故(晶格差異 3~5%)，雖有雙晶向成長結構，仍有不錯之光學性質。

第二個主題，主要是從如何克服雙晶域成長結構的出發點，利用基板工程觀念，研究如何選擇適當之 LAO 晶面做為基板。考慮將 LaAlO_3 單晶沿著 $\langle 110 \rangle$ 方向作偏切，以延伸單方向基板表面原子間距，消除基板之方形對稱性，以期成長出非極性之氧化鋅磊晶。當調整 LaAlO_3 單晶偏切角至 19.47° ，即(114)晶面，以此計算可得最低之晶格不匹配度，分別為 3% ($//C_{\text{ZnO}}$)及 1.02% ($\perp C_{\text{ZnO}}$)。以 PLD 技術於 (114) LaAlO_3 單晶基板成長氧化鋅薄膜，經 AFM 分析之發現表面呈現長條狀成長。同時以 RHEED 進行臨場分析顯示其為二重對稱，皆表示此氧化鋅為單晶向成長。由 RHEED 繞射圖可明顯看出，此氧化

鋅雖然 c 軸以平行於基板表面成長，但其 a 軸與基板垂直方向呈一傾斜角。經 $\omega/2\theta$ XRD 分析其氧化鋅與基板之關係，可以確定為： $(001)\text{LAO} // (11\bar{2}0)\text{ZnO}$ 且 $(112)\text{LAO} // (10\bar{1}0)\text{ZnO}$ 。另外，以橫截面 TEM 分析氧化鋅與基板之成長關係，可確定此非極性氧化鋅之晶面為 $(13\bar{4}0)$ 。這是首先被觀察到，異於 a 面及 m 面之全新非極性晶面。由室溫 PL 分析測得此非極性晶面之 NBE 峰值為 3.29 eV，且半高寬在成長條件未優化下可達 87.5 meV。顯示 $(11\bar{2})\text{LaAlO}_3$ 單晶基板，可成長出光學性質不錯之非極性 $(13\bar{4}0)\text{ZnO}$ 磊晶薄膜。

於最後一個主題，主要討論如何以 LaAlO_3 單晶基板成長 m 面氧化鋅。沿用基板工程觀念，設計出偏切角 35.26° ，即 (112) 晶面。此時基板與 m 面氧化鋅之晶格不匹配度僅為 2.9% ($//C_{\text{ZnO}}$) 及 0.9% ($\perp C_{\text{ZnO}}$)。同樣以 PLD 技術於 $(112)\text{LaAlO}_3$ 單晶基板成長氧化鋅薄膜。經 AFM 分析確定表面形貌呈現條狀，且 RHEED 分析顯示二重對稱，表示所成長之氧化鋅薄膜為單晶向。藉由 X 光繞射 (XRD) 之 $\theta-2\theta$ 與 ϕ 角掃描分析，確定所成長之氧化鋅薄膜為純相之 $(10\bar{1}0)$ 面磊晶。此外，以橫截面 TEM 分析氧化鋅與基板之磊晶成長關係，可確定此氧化鋅之晶面為 $(10\bar{1}0)$ 。由室溫 PL 分析測得此非極性晶面氧化鋅之 NBE 峰值為 3.28 eV。顯示 $(112)\text{LaAlO}_3$ 單晶是成長非極性 $(10\bar{1}0)\text{ZnO}$ 磊晶薄膜深俱應用潛力之基板。

The Investigation of Non-polar ZnO Growth on LaAlO₃ Single Crystal Substrate

Ph. D. Student: Yen-Teng Ho

Adviser: Prof. Li Chang

**Department of Materials Science and Engineering,
National Chiao Tung University**

Abstract

In this thesis, hetero-epitaxial growth of non-polar ZnO on LaAlO₃ substrate by pulsed laser deposition method (PLD) has been investigated. LaAlO₃ (LAO) single crystal has a pseudocubic structure at room temperature with lattice parameter of 3.791 Å, and it has been widely used to grow various dielectric oxide and high-temperature superconductor oxide films in the past. In this study, a-plane ZnO growth on (001)LaAlO₃ has been demonstrated. In addition, the concept of substrate engineering has been applied to design (114) and (112) planes of LaAlO₃ as substrates for growth of nonpolar ZnO, which can have a miscut angle of 19.47° and 35.26°, respectively, from (001) LAO. Thereafter, PLD was used to realize the growth of nonpolar ZnO. Furthermore, the results support the feasibility of the design from the concept of substrate engineering.

The thesis is mainly composed of three topics:

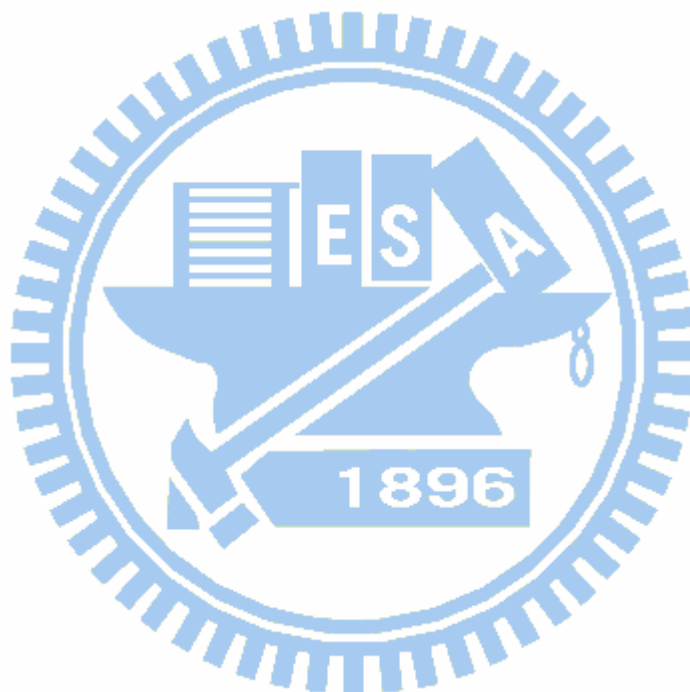
In the first topic, the study of non-polar ZnO growth on (001)LaAlO₃ is presented. In the range of growth temperature from 300 to 850°C, pure a-plane ZnO can be successfully grown due to small lattice mismatch (3~5%), while growth at 150°C results in formation of c-plane ZnO co-existed with a-plane ZnO. As analyzed by x-ray diffraction (XRD) θ -2 θ and ψ -scan, reflection high-energy electron diffraction (RHEED) and atomic force microscopy (AFM), the microstructure of the a-plane ZnO films actually consists of L-shaped dual domains due to the cubic symmetry of atomic configuration of LAO substrate surface. Cross-sectional transmission electron microscopy (TEM) with selected-area diffraction (SAD) reveals that the a-plane ZnO film consists of two types of growth domains that are perpendicular to one another. The in- plane growth relationships of a-plane ZnO with LAO (001) substrate are: $[0001]\text{ZnO} // [1\bar{1}0]\text{LAO}$ and $[1\bar{1}00]\text{ZnO} // [1\bar{1}0]\text{LAO}$. Besides, a near band edge emission (NBE) of 3.30eV was measured by room temperature photoluminescence (PL) on this sample. As no evidence of green line emission was observed, the a-plane ZnO grown on LaAlO₃ (001) has good optical characteristics, even though there are the dual- domain structure with boundaries.

The second topic starts with the issue how to eliminate the dual domain structure of nonpolar ZnO on cubic symmetric substrate surface.

It can be shown, from the concept of substrate engineering by enlarging the lattice distance of substrate along one direction, that (114) plane of LaAlO_3 with a miscut angle of 19.47° from (001) is a proper one for nonpolar ZnO growth. The lattice mismatch of (114) LaAlO_3 with a-plane ZnO is as small as 3 % in the direction $\parallel C_{\text{ZnO}}$ and $1.02\% \perp C_{\text{ZnO}}$. After growth on this substrate by PLD, the ZnO thin film as examined by AFM as well as by RHEED exhibits a stripe-like morphology and two-fold symmetry, suggesting that it has a single domain structure on (114) LaAlO_3 . Examination of the RHEED pattern along $[0001]_{\text{ZnO}}$ azimuth, it is found that the c-axis lies on the substrate but the a-axis is tilted with an angle to the substrate normal. The epitaxial relationships of ZnO with substrate can be determined by XRD $\omega/2\theta$ scan as $(001)_{\text{LAO}} \parallel (11\bar{2}0)_{\text{ZnO}}$ and $(112)_{\text{LAO}} \parallel (10\bar{1}0)_{\text{ZnO}}$. In fact, cross-sectional TEM and SAD reveal that the growth plane of ZnO on (114) LaAlO_3 is $(13\bar{4}0)$ which is an unconventional nonpolar plane observed for the first time. The room temperature PL spectrum of the ZnO film exhibits NBE at 3.29eV with FWHM of 87.5meV, suggesting that the $(13\bar{4}0)_{\text{ZnO}}$ has good optical characteristics.

In the last topic, the growth of m-plane ZnO on LaAlO_3 substrate has been explored. Based on atomic arrangement of the (112) LAO which has a miscut angle of 35.26° from (001), it is shown that (112) LAO has better fit with m-plane ZnO by the same concept of substrate engineering

as presented for (114) LAO with $(1\bar{3}\bar{4}0)\text{ZnO}$. The lattice mismatch of (112) LAO with m-plane ZnO is small as 2.9 % in the direction $//C_{\text{ZnO}}$ and 0.9% $\perp C_{\text{ZnO}}$. Structural characterization by AFM, RHEED and XRD 2θ and ψ -scan shows that the growth of m-plane ZnO on (112)LaAlO₃ by PLD is in epitaxy with good crystallinity. The room temperature PL data also illustrate NBE at 3.28 eV. Therefore, it is suggested that (112) LaAlO₃ can be a promising substrate for $(1\bar{1}00)$ ZnO growth.



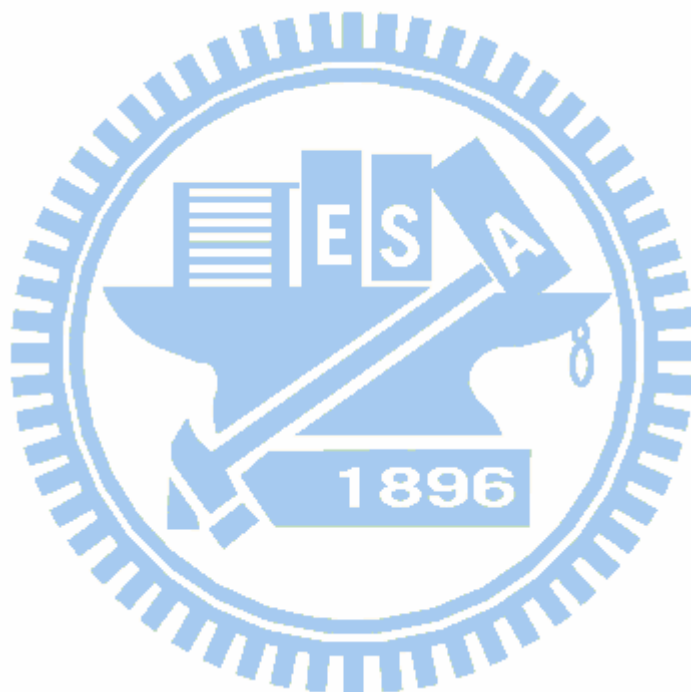
誌謝

在中科院服務 16 年後，很榮幸能在次回到學校充電。五年半的時間不算短，但在這記憶力與體力備受挑戰的階段，確實是我人生旅程中收獲最大，也最有成長的時期。在這些日子裡，最感謝的就是我的指導老師，張立教授。他對學生的態度溫文儒雅、循循善誘、因材施教，不曾有一句責難；在指導我們做研究的過程中，展現對學術的堅持，有著大師的風範。老師做學問的精神與態度真是我們的表率。在這近兩千個日子裡，雖然工作再忙，老師也都儘量排出時間指導我。每一次的討教，他都以最大的耐心指點冥頑不靈的我，每一次都感覺受益匪淺。能遇到這樣的好老師，真是三生有幸。老師，謝謝您！

本論文能完成，我要感謝許多人的協助：首先我要感謝尉霖在 TEM 分析方面的協助。在我發表的文獻中，許多 LAO 基板樣品的備製，非常有挑戰性，都是由他率先完成，真是 TEM 專家。我還要感謝峻彥、志盛、維鈞、議森等學弟們在 AFM、XRD、PL 及晶體結構分析等方面的幫忙，讓我的發表能順利完成。也感謝子鈞在 PLD 成長及論文編排等工作的協助，才能讓本論文順利付梓。另外要感謝我的長官，組長洪國洋博士及前組長李清源先生，由於您們的支持與鼓勵，讓我有持續走下去的動力。

最後，我要感謝我的太太陳沛絨女士。在求學的過程中，時常有工作、學業及家庭無法兼顧的時候。感謝您一肩挑起家庭的責任，並且不斷給我加油打氣，讓我無後顧之憂、堅持到底。

感謝所有幫助過我的人，也祝福您們凡事順利、心想事成！



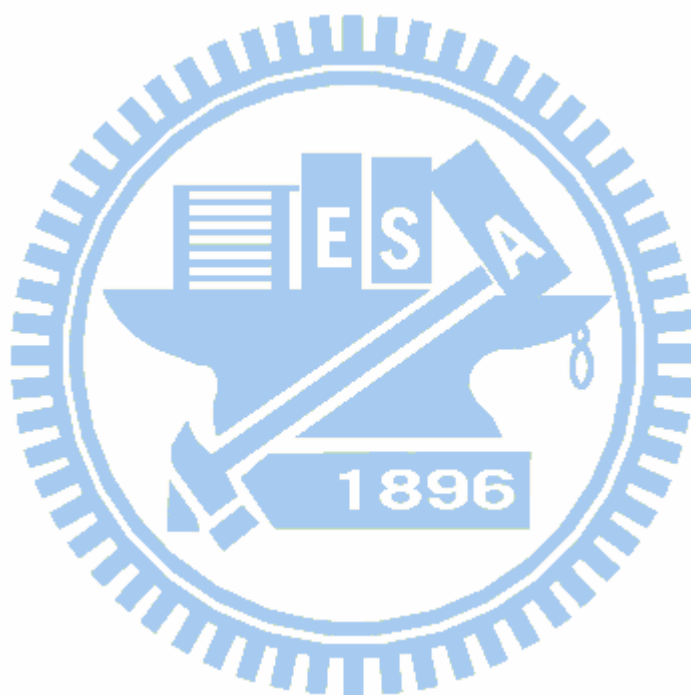
目錄

頁次	
中文摘要	i
英文摘要	iv
誌謝	viii
目錄	x
表目錄	xiv
圖目錄	xv
第一章_緒論	1
1-1 寬能隙氧化物半導體:氧化鋅	1
1-2 研究動機與論文架構	3
1-3 參考文獻	7
第二章_文獻回顧	10
2-1 氧化鋅材料	10
2-1.1 基本性質	10
2-1.2 氧化鋅發光機制	11
2-2 纖鋅礦結構之極性	14
2-3 非極性氧化鋅	16
2-4 非極性氧化鋅之磊晶成長	17
2-5 鋁酸鋇單晶及其性質	19
2-6 參考文獻	21
第三章_脈衝雷射鍍膜技術與氧化鋅之成長	37
3-1 脈衝雷射鍍膜技術	37

3-1.1 簡介	37
3-1.2 脈衝雷射鍍膜之優點	38
3-1.3 成長機制與重要的控制變因	41
3-2 以 PLD 磊晶成長氧化鋅	44
3-3 以 PLAD-500 系統於 r-sapphire 成長氧化鋅	46
3-3.1 成長條件	46
3-3.2 材料與結構分析	47
3-4 實驗設備簡介	48
3-4.1 PLD-500 脈衝雷射鍍膜系統	48
3-4.2 氧化鋅鍍膜磊晶流程	50
3-4.3 In-situ RHEED 系統	52
3-4.4 光致螢光光譜儀(Photoluminescence, PL)	54
3-5 參考文獻	56
第四章_非極性(11 $\bar{2}$ 0)ZnO 晶面氧化鋅於(001)晶面鋁酸鋁單晶基板之 成長	70
4-1 引言	70
4-2 實驗步驟	71
4-3 結果與討論	72
4-3.1 薄膜結晶成長	72
4-3.2 微結構分析	74
4-3.3 成長溫度效應	76
4-4 結論	79
第五章_非極性(13 $\bar{4}$ 0)氧化鋅成長於(114)面鋁酸鋁單晶基板	96
5-1 引言	96
5-2 實驗步驟	98

5-3 結果與討論	99
5-3.1 RHEED 分析	100
5-3.2 AFM 分析.....	101
5-3.3 XRD 分析.....	102
5-3.4 TEM 微觀分析.....	102
5-3.5 PL 光譜分析	103
5-4 結論	104
第六章_非極性(10 $\bar{1}$ 0)氧化鋅成長於(112)面鋁酸鋁單晶基板	119
6-1 引言	119
6-2 實驗步驟.....	122
6-3 結果與討論.....	123
6-3.1 X 光繞射分析.....	123
6-3.2 RHEED 繞射圖譜分析.....	124
6-3.3 原子力顯微鏡(AFM)分析.....	124
6-3.4 穿透式電子顯微鏡分析.....	125
6-3.5 光致螢光光譜分析.....	126
6-4 結論	126
6-5 參考文獻.....	127
第七章_綜合結論與未來展望	141
7-1 綜合結論	141
7-1.1 於(001)面鋁酸鋁單晶基板成長氧化鋅之研究	141
7-1.2 於(114)面鋁酸鋁單晶基板成長氧化鋅之研究	142
7-1.3 於(112)面鋁酸鋁單晶基板成長氧化鋅之研究	143
7-2 未來展望	144
發表文獻.....	147

發表專利.....	149
附錄一.....	150
附錄二.....	152



表目錄

表 2-1. 氧化鋅材料之基本物理性質[1]	29
表 2-2. 氧化鋅與其他寬能帶半導體材料的比較[3]	30
表 2-3. 各基板與 m 面氧化鋅之晶格不匹配度數據	30
表 4-1. 於 LAO(001) 基板成長 ZnO 樣品條件	82
表 5-1. 各種整數切面之斜切角與晶格常數 X 之關係。與 a 面氧化鋅之 晶格常數不匹配度計算亦列入表中。	107
表 6-1. 不同偏切面所對應之角度、延伸長度及與 m 面 ZnO 之晶格不 匹配度關係	130



圖目錄

圖 2-1. 氧化鋅 wurtzite 結構示意圖	31
圖 2-2. ZnO 能階躍遷示意圖	31
圖 2-3. 氧化鋅之各本質缺陷其 formation energy 與 Fermi level 之關係 圖[10]。	32
圖 2-4. 氮化鎵結構示意圖。左圖為側視圖；右圖為上視圖。可明顯觀 察到 c 面氮化鎵其 Ga 與 N 分層存在。	32
圖 2-5. (a) 為有極性 c 面之 InGa _N /Ga _N 量子井結構示意圖。其中顯示 之極性 P 會產生內建電場 E；(b) 為依 InGa _N /Ga _N 量子井結構 模擬計算出之能帶圖。圖中之電子、電洞能帶受內建電場影響 而偏移。	33
圖 2-6. Wurtzite 結構中非極性晶面，a 面及 m 面之示意圖。	34
圖 2-7. (a) 為非極性 m 面之 InGa _N /Ga _N 量子井結構示意圖。由於 In, Ga 與 N 交錯出現以致並無極性 P 產生；(b) 為依 m 面 InGa _N /Ga _N 量子井結構模擬計算出之能帶圖。圖中之電子、電洞能帶對 稱，是為直接能隙。	34
圖 2-8. (a) 為非極性 a 面氧化鋅；(b) 為非極性 m 面氧化鋅結構示意圖。 圖中可觀察到 Zn 與 O 在平面上均勻出現。	35
圖 2-9. 鋁酸鋁單晶單元結構示意圖	36
圖 2-10. (001) 面鋁酸鋁單晶表面原子存在有兩種排列：(a) 為鋁氧面 (b) 為鋁氧面。	36
圖 3-1. 一般 PLD 系統之腔體結構示意圖	60
圖 3-2. KrF 雷射轟擊 ZnO 靶材所產生之 plume 影像	60
圖 3-3. 於 r-sapphire 成長之 ZnO 其 X-ray θ - 2θ 分析圖	61

圖 3-4.於 r-sapphire 成長之 ZnO 其 X-ray ϕ -scan 分析圖	61
圖 3-5.於 r-sapphire 成長之 ZnO 其 X-ray ω -scan 分析圖	62
圖 3-6.於 r-sapphire 成長之 ZnO 其表面 AFM 分析影像.....	62
圖 3-7.於 r-sapphire 成長之 ZnO 其截面 TEM 影像.....	63
圖 3-8.於 r-sapphire 成長之 ZnO 其 TEM 擇區繞射圖	63
圖 3-9. ZnO 成長於 r-sapphire 之結構示意圖.....	64
圖 3-10. ZnO 成長於 r-sapphire 之光致螢光光譜分析.....	64
圖 3-11.本研究所使用之 DCA PLD-500 型雷射鍍膜設備。左邊橘紅色物 體為 KrF 準分子雷射。	65
圖 3-12. PLD-500 系統之試片操縱加熱組件.....	65
圖 3-13. PLD-500 系統之光學組件	66
圖 3-14. Lambda Physik COMPex 205KrF 準分子雷射	66
圖 3-15.配備 RHEED 繞射儀之 PLD 系統示意圖	67
圖 3-16.RHEED 繞射幾何關係。圖中螢幕上對應於 Ewald sphere 之線 條為繞射強度最亮的位置。(a)為側視圖；(b)為上視圖。[26]	67
圖 3-17.(a)本研究所使用之 DCA PLD-500 系統所配的 RHEED gun(RHD-30) (b)配合 RHD-30 之電子束控制裝置	68
圖 3-18.光致螢光複合之路徑示意圖[27]	69
圖 3-19 光致螢光光譜儀裝置示意圖[28]	69
圖 4-1. (001)面鋁酸鏽及 a-面氧化鋅表面之原子排列示意圖	83
圖 4-2.以 $T_s = 750^\circ\text{C}$ 於 LAO (001)基板成長之氧化鋅其 XRD θ - 2θ 繞射 圖譜。	83
圖 4-3.為 750°C 下於鋁酸鏽(001)基板成長之氧化鋅其 X-光繞射儀之 ϕ 角掃描圖譜。繞射訊號選定 ZnO(10-1 3)及 LAO(202).....	84

圖 4-4. 氧化鋅成長於鋁酸鋁(001)之 RHEED pattern。其電子束沿著 (a)[110]LAO, (b) [010]LAO, (c)[-1 10]LAO 方向入射。	85
圖 4-5.(a)氧化鋅成長於鋁酸鋁(001)之 RHEED pattern。(b)繞射說明示 意圖。顯示氧化鋅之 c 及 m 軸繞射點共存。	86
圖 4-6.(a)為氧化鋅成長於鋁酸鋁(001)基板之 AFM 影像。其表面粗糙 度之均方根值(RMS)約為 3.5nm。此樣品之成長條件並未經最 佳化。(b)為圖(a)框線區之放大圖,如標示 L 形之雙臂 c 軸氧化 鋅夾角約 45 度。	87
圖 4-7. ZnO/LAO(001) dark field plan-view HRTEM 影像[6]	88
圖 4-8. 橫截面 TEM 分析。(a) BF 影像,(b)薄膜與基板之選區繞射圖, (c)薄膜與基板界面區域之截面 HRTEM 影像。	89
圖 4-9 於(001)LaAlO ₃ 基板成長 a-plane ZnO 之雙晶域結構關係;(a) 為原子排隊之上視圖(b)成長模式示意圖	90
圖 4-10.於 Ts = 750°C 成長之 ZnO/(001)LAO PL 光譜分析	91
圖 4-11. 氧化鋅成長於(001)面鋁酸鋁基板上其不同成長溫度之 XRD θ-2θ 圖譜	92
圖 4-12. ZnO/(001)LAO 其不同入射角之 XRD rocking curve 分析	93
圖 4-13.為氧化鋅於不同成長溫度沿著[110] _{LAO} 之 RHEED 繞射圖。	94
圖 4-14. 不同溫度下成長之氧化鋅其 X-ray rocking curve 之半高寬值	95
圖 5-1. a 面氧化鋅成長於鋁酸鋁單晶基板之關係示意圖。	108
圖 5-2. (a)為 a-plane ZnO 單元結構物理尺寸示意圖。(b)鋁酸鋁單晶當 斜切角 θ 之斜面其長度 X 隨 θ 變化之關係。	108
圖 5-3. (a)以鋁酸鋁單晶斜切角 θ 為例其切面示意圖。(b)當斜切角 θ 之斜面其長度隨 θ 變化之關係。	109

圖 5-4. 鋁酸鋁單晶各偏切面及軸向標示之示意圖。.....	110
圖 5-5. 以 CrystalMaker@ 進行模擬之 a 面氧化鋅及(114)面鋁酸鋁表面 原子排列關係。.....	110
圖 5-6. ZnO 薄膜成長於 LAO(114)之 RHEED 圖。(a)為沿著氧化鋅薄 膜+C 方向，(b)為沿著氧化鋅薄膜 m 軸方向，(c)為沿著氧化鋅 薄膜-C 方向之 RHEED 繞射圖。.....	111
圖 5-7. 氧化鋅之(a) (0001) zone 軸；(b) $(11\bar{2}0)$ zone 軸模擬繞射圖。	112
圖 5-8. RHEED 電子束入射及氧化鋅晶面之相關示意圖	113
圖 5-9. ZnO 薄膜成長於 LAO(114)之 AFM 分析圖	114
圖 5-10. ZnO 薄膜成長於 LAO(114)基板表面之 AFM 細部起伏分析 圖。.....	114
圖 5-11. 成長於(114)面鋁酸鋁基板之氧化鋅薄膜其 XRD 繞射圖。在特 定 ω 角掃描 2θ 頻譜分別可觀察到：(a)LaAlO ₃ (001)訊號與 a 面 ZnO 共存；(b) LaAlO ₃ (112)訊號與 m 面 ZnO 共存.....	115
圖 5-12. 成長於(114)面鋁酸鋁基板之氧化鋅薄膜其對 $(1\bar{1}00)$ ZnO pole figure 掃描圖.....	116
圖 5-13. 氧化鋅薄膜與 LAO(114)基板之截面 TEM。(a) BF 影像；(b) 擇區 SAD 繞射。.....	117
圖 5-14. 氧化鋅與 LAO(114)基板成長關係示意圖	118
圖 5-15. 成長於 LAO(114)之氧化鋅其室溫 PL 光譜圖。圖中所呈現之 三條曲線分別對應 2 英吋晶片之中心點、邊緣以及中點訊號。	118

圖 6-1.(a) m 面氧化鋅於六方晶結構晶面示意圖，(b) m 面氧化鋅之單元尺寸示意圖；(c)由(001)LAO 出發以偏切方式延伸其一軸之長度為 $x/\cos\theta$ 。	131
圖 6-2.鋁酸鋁單晶之(a)不同偏切面示意圖；(b)各偏切面之側視圖及所對應之物理尺寸。	132
圖 6-3.以 crystal maker©所得之(a) (112)LAO 與(b) m-plane ZnO 其原子排列關係。	133
圖 6-4. ZnO 成長於(112)LAO 基板其 XRD (a) θ - 2θ 掃描與(b)平行與垂直於 C ZnO 之 XRD ω 掃描(rocking curve)圖。	134
圖 6-5. ZnO 成長於(112)LAO 基板其 XRD 之 ϕ -掃描圖譜。	135
圖 6-6. ZnO 成長於(112)LAO 基板其 (a)為電子束沿著 $\langle 0001 \rangle$ ZnO 入射；(b)為電子束沿著 $\langle 1\bar{2}10 \rangle$ ZnO 入射之 RHEED 繞射圖。	136
圖 6-7. ZnO 成長於(112)LAO 基板其 AFM 表面形貌影像。	137
圖 6-8. ZnO 成長於(112)LAO 基板其穿透式電子顯微鏡截面分析。(a)為沿著 $\langle 0001 \rangle$ ZnO 之 BF 截面影像；(b)為擇區繞射圖。	138
圖 6-9.(a)ZnO 薄膜與(112)LAO 基板沿著 $\langle 0001 \rangle$ ZnO 之高解析穿透式電子顯微鏡截面分析影像；(b)為(a)之反快速傅利葉轉換圖。	139
圖 6-10. ZnO 成長於(112)LAO 基板其室溫 PL 光譜分析。	140
圖 A-1.以 PLD 法於(00)LaAlO ₃ 成長 GaN 其 XRD 2θ 分析。(a)為只有 N ₂ 下成長，(b)為增加 N ₂ ECR plasma 輔助成長	154
圖 A-2. 以 PLD 法於(00)LaAlO ₃ 成長 GaN 其沿[110]LAO 之 RHEED patterns.(a)為只有 N ₂ 下成長，(b)為增加 N ₂ ECR plasma 輔助成長	155

圖 A-3.增加 N ₂ ECR plasma 輔助成長之 GaN/LAO(001)其(a)BF TEM 分析(b)TEM 擇區繞射圖	156
圖 A-4. (a)以 ZnO buffer 成長 GaN 於(001)LaAlO ₃ , (b)無 ZnO buffer 直接成長 GaN 於(001)LaAlO ₃ 其 XRD 2θ 分析	157
圖 A-5. 以 PLD 法於(00)LaAlO ₃ 成長 GaN 其沿[110]LAO 之 RHEED patterns.(a)為無 ZnO buffer , (b)為增加 ZnO buffer 輔助成長	158
圖 A-6. 以 PLD 法於(00)LaAlO ₃ 成長 GaN 其 AFM 表面形貌分析.(a) 為無 ZnO buffer , (b)為增加 ZnO buffer 輔助成長	159
圖 A-7. 增加 ZnO buffer 輔助成長之 GaN/ZnO/LAO(001)試片其(a)BF TEM 分析(b)TEM 擇區繞射圖	160
圖 A-8.比較有無 ZnO buffer 其 a-plane GaN 試片之低溫 10K 下 PL 量 測	161



第一章

緒論

1-1 寬能隙氧化物半導體:氧化鋅

近年來氧化物半導體廣泛地被應用於光、電、磁等層面上，其中以氧化鋅材料最受矚目。雖然，氧化鋅是過去所熟知之半導體材料，長久以來一直引起許多研究興趣。在過去 5~10 年間，關於氧化鋅之研究就有每年超過 2000 篇論文發表，並且在 INSPEC 或 web of science 資料庫中就累積有 26000 篇以上之論文報告。這主要是氧化鋅在科學及工業上兼具了廣泛的應用特性。例如變阻器(varistor)、氣體感測器、透明導電膜(TCO)等；另外，還有利用壓電特性所開發出各式各樣之表面聲波元件，如延遲線(delay line)、濾波器(SAW filter)等。由於氧化鋅具備透明半導體之特性，可整合類比電路至積體化，如透明薄膜電晶體(Transparent Thin Film Transistor, TTFT)應用。

近期以氧化鋅半導體作為研究主體之主要趨動力，在於紫外光至藍光發光領域之應用潛力。由於氧化鋅在室溫下具有寬的直接能隙(3.37eV)，並且其激子束縛能(exciton binding energy)高達 60 meV，高

於目前應用於藍白光二極體之明星材料，氮化鎵(29 meV)。因此，氧化鋅公認為是未來可取代氮化鎵(GaN)的不二人選，非常適合作為短波長發光元件及藍、紫外光雷射應之材料用[1, 2]。

氧化鋅本身為 n 型半導體，若摻雜以不同的元素，將會有不同性質產生。例如：摻雜鋁或銦會導致很高的導電性、摻雜鋰會具有鐵磁的性質、摻雜錳會具有磁性等等。因此，氧化鋅摻雜不同的元素會具有許多不同的獨特性質。因此，氧化鋅是非常難得能同時擁有光、電、磁於一身的半導體材料。此外，氧化鋅的能隙大小也可以藉由摻入其同族元素輕易的來調整。例如摻鎘(Cd)可調整能隙由 3.3 eV 降到 2.9 eV，而摻鎂(Mg)可將能隙從 3.3 eV 調升至 4.1 eV。因此，利用氧化鋅(鎘鎂)組成變化能調變能隙之特性，可製作出以氧化鋅為主的多重量子井結構如 $Zn_xMg_{1-x}O/ZnO$ [3,4]與 $Zn_xCd_{1-x}O/ZnO$ [5,6]，這使得氧化鋅相關材料，在發光能隙調整上可以有更多的變化性。

另外氧化鋅與氮化鎵有著相同的晶體結構，它們之間的晶格不匹配度僅 1.8%，這使得氧化鋅有機會成為成長氮化鎵之基板。由於氧化鋅具備這些豐富的可應用性，目前只需克服成長技術與結晶品質問題，未來應用於產業將深具潛力。

為達成 ZnO 發光二極體應用之實現，近期於氧化鋅材料方面急待克服之研究主題有二。其一為 p 型氧化鋅之製備。目前有許多研究

證實，透過摻雜 IA 族元素(如 Li, Na, K)、IB 族元素(如 Cu, Ag, Au)以及 VA 族元素(N, P, As, Sb)等方式可獲得 p 型氧化鋅[7]。然而由於氧化鋅材料成長時，天生具有氧空缺以及鋅 interstitials 而產生施體(donor)缺陷，會持續與 p 型 ZnO 複合，導致大部份 p 型現象只短暫存在 1~2 個月。若在工程上無穩定可生產之 p 型氧化鋅，這將使得氧化鋅材料在發光元件應用上遭遇嚴重瓶頸，是急於克服之議題。

其二為高品質非極性氧化鋅之成長。如同氮化鎵發光二極體在應用上之發現，傳統以 c-軸($\langle 0001 \rangle$)成長之氮化鎵/氮化銦鎵量子井，因有內建極性(spontaneous polarization)致發之電場，會造成發光二極體其發光量子效率下降以及發光頻譜之紅移(redshift)之現象。此即所謂之量子局限之史塔克效應(Quantum Confinement Stark Effect, QCSE)。這在固態發光元件或雷射應用上也是急待克服的議題。有許多研究證實，利用非極性晶面(m 面或 a 面)之成長可克服 QCSE 效應，進而大幅提高量子效率[8]。因此，開發高品質非極性晶面之成長技術，是目前熱門之研究課題。而氧化鋅作為下一代有潛力之短波長發光材料，開發高品質非極性晶面之成長技術，將是重要發展方向之一。這也是本論文欲深入探討之主軸。

1-2 研究動機與論文架構

目前開發非極性晶面氧化鋅成長主要分為兩方面：一是採用氧化鋅單晶基板進行同質磊晶成長。由於現階段可磊晶應用之 c 軸單晶氧化鋅基板，其尺寸均小於直徑 2 吋，而非極性晶面之單晶氧化鋅基板，其市售尺寸更小且更難獲得，因而限制了同質磊晶之實用可行性。另一方面是以異質磊晶成長方式開發非極性晶面氧化鋅。因尺寸與成本較具競爭力，故逐漸受到重視並吸引了許多研究投入。目前氧化鋅非極性晶面之文獻發表主要為 m 面及 a 面。其中開發 m 面氧化鋅所採用之基板有 m 面藍寶石 (sapphire)[9]、MgO [10] 以及 LiAlO₂[11,12] 等。而開發 a 面氧化鋅所採用之基板目前只有 r 面藍寶石[13]。眾所周知，薄膜與基板間之晶格常數匹配度，是影響磊晶品質的關鍵因素。上述這些基板大部份晶格不匹配度相當高，導致產生高缺陷密度；所或是在高溫下熱穩定性不佳，易形成界面層。因此，目前並無適合異質磊晶成長非極性晶面氧化鋅之基板，這對開發高效能之 ZnO 發光元件而言，影響甚鉅。在本論文中，探尋能同時滿足晶格常數匹配度又具備高熱穩定性之基板，以成長非極性晶面氧化鋅，是本研究的主要動機。

本論文主要是在探討以基板工程觀念成長非極性晶面之氧化鋅薄膜及相關研究。我們選擇過去常用於成長高溫超導材料之鋁酸鐳 (LaAlO₃) 單晶片作為基板，並以脈衝雷射鍍膜 (Pulsed Laser Deposition,

PLD)技術實現非極性晶面之氧化鋅磊晶成長。在本論文中，所提出之基板工程觀念，即是考慮運用基板(鋁酸鋁單晶)之不同偏切(miscut)面，使其晶格常數分別與 a 面、m 面氧化鋅之不匹配度最低。本研究選定(001)、(114)、(112)鋁酸鋁晶面作為成長之平台(template)，實際成長非極性晶面之氧化鋅，並探討其微觀成長之結構。在分析薄膜方面，使用高能電子繞射(RHEED)鑑定氧化鋅之結晶方位及成長模式，X 光繞射譜(XRD)與穿透式電子顯微鏡(TEM)分析鑑定氧化鋅薄膜成長晶面、品質及微觀結構；使用原子力顯微鏡(AFM)觀察薄膜表面形貌、光致螢光光譜(PL)以分析薄膜之光學特性。

本論文內容共分為七章。第一章主要是緒論及研究動機與論文架構。第二章為文獻回顧。首先針對氧化鋅之基本特性進行探討，進而說明纖鋅礦(Wurtzite)結構固有之極性之成因及對其在發光元件應用之影響；接著討論非極性晶面，可克服內建量子局限之史塔克效應分析等以及非極性氧化鋅之成長。另外，基板材料：鋁酸鋁單晶，是本研究中成長非極性氧化鋅其基板工程之主軸，將會綜整說明其特性。

第三章為脈衝雷射鍍膜原理之詳細介紹與控制變因探討，以及以 PLD 方式成長氧化鋅材料相關文獻之回顧，本論文相關實驗設備如 PLD-500 系統等，以及鍍膜流程亦會做詳細介紹。另外亦展示以 PLD-500 系統於 r-sapphire 基板成長非極性之 a-plane ZnO 之結果。

第四章至第六章的內容，將詳細說明本論文一系列的實驗結果與討論。在第四章中，我們探討以鋁酸鋁(001)晶面作為基板成功成長出 a 面氧化鋅之相關研究，並探討成長溫度之效應。在此基板所成長之 a 面氧化鋅，因基板為方形對稱以致有兩種晶域(dual-domains)成長，且彼此相互垂直。

於第五章中主要討論，為消除於鋁酸鋁(001)晶面成長之 a 面氧化鋅，會產生兩種晶域共存之問題。本研究選擇於鋁酸鋁單晶沿[110] 偏切 19.47° ，亦即(114)晶面，作為基板，以延伸其中一軸之晶格常數，使之不對稱。於本章中將進行微觀結構分析，並進一步確定此非極性氧化鋅其成長面為 $(13\bar{4}0)$ ，以應證此基板晶面設計可成功成長出單晶域(single domain)之非極性氧化鋅。

第六章中，則是嘗試以較高角度切面:(112)，以延伸鋁酸鋁單晶基板晶格常數使之與 m 面氧化鋅相匹配。並實際以 PLD 法成功成長出 m 面氧化鋅薄膜。同時利用 HRXRD、TEM 以及 PL 進行晶體品質與光學性質分析，以此應證(112)面鋁酸鋁是為有潛力作為成長 m 面氧化鋅之基板。最後第七章則是本研究之綜合結論與未來展望。

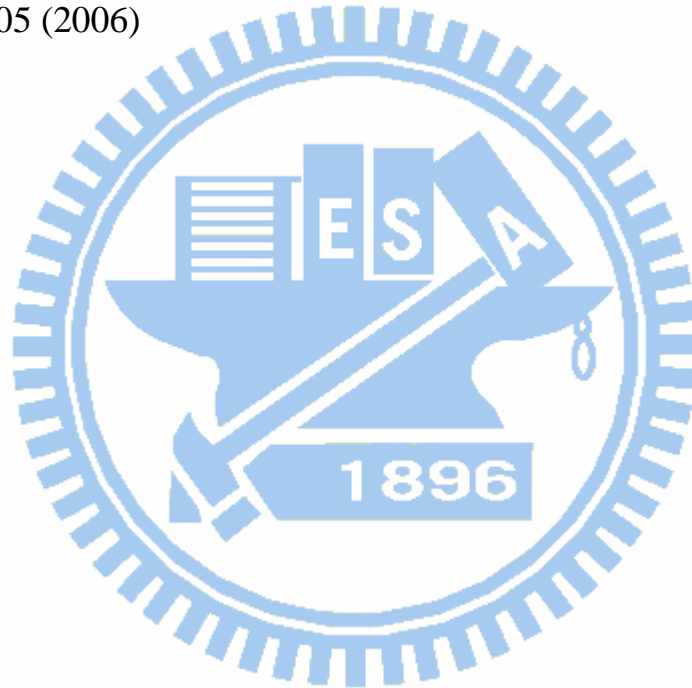
1-3 参考文献

- [1] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S. F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma, M. Kawasaki, "Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO", *Nature Lett.*, **4**, 42 (2005)
- [2] X.Q. Zhang, I. Suemune, H. Kumano, Z.G. Yao and S.H. Huang, "Room temperature ultraviolet lasing action in high-quality ZnO thin films", *J. Luminescence*, **122-123**, 828 (2007)
- [3] S.H. Park, D.I. Ahn, "Spontaneous and piezoelectric polarization effects in wurtzite ZnO/MgZnO quantum well lasers", *Appl. Phys. Lett.* **87**, 253509 (2005)
- [4] J.M. Chauveau, M. Laügt, P. Vennege`es, M. Teisseire, B. Lo, C. Deparis, C. Morhain and B. Vinter, "Non-polar a-plane ZnMgO/ZnO quantum wells grown by molecular beam epitaxy", *Semicond. Sci. Technol.* **23**, 035005 (2008)
- [5] C.Y. Liu, Y.C. Liu, "Photoluminescence of Cd_xZn_{1-x}O films grown on sapphire substrate by PLD technique", *J. Alloys and Compounds*, **482**, 393 (2009)
- [6] W. F. Yang, B. Liu, R. Chen, L. M. Wong, S. J. Wang, and H. D. Sun, "Pulsed laser deposition of high-quality ZnCdO epilayers and ZnCdO/ZnO single quantum well on sapphire substrate", *Appl. Phys. Lett.* **97**, 061911 (2010)

- [7] V. Avrutin, D. J. Silversmith and H. Morkoc, “*Doping Asymmetry Problem in ZnO: Current Status and Outlook*”, Proceedings of the IEEE, **98**, 0018 (2010)
- [8] P. Waltereit, O. Brandt, A. Trampert, H. T. Grahn, J. Menniger, M. Ramsteiner, M. Reiche, and K. H. Ploog, “*Nitride semiconductors free of electrostatic fields for efficient white light-emitting diodes*”, Nature , **406**, 865 (2000)
- [9] Ching-Shun Ku, Hsin-Yi Lee, Jheng-Ming Huang, and Chih-Ming Lin,” *Epitaxial Growth of m-Plane ZnO Thin Films on (10-10) Sapphire Substrate by Atomic Layer Deposition with Interrupted Flow*”, Cryst. Growth & Design, communication, **10**, 1460 (2010)
- [10] 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)
- [11] Mitch M.C. Chou, Liuwen Chang, Hsiao-Yi Chung, Teng-Hsing Huang, Jih-Jen Wu, Chun-Wei Chen, “*Growth and characterization of nonpolar ZnO (1 0 -1 0) epitaxial film on g-LiAlO₂ substrate by chemical vapor deposition*”, J. Cryst. Growth, 308, 412–416 (2007)
- [12] Mitch M.C. Chou, Liuwen Chang, Da-Ren Hang, Chenlong Chen, Da-Sin Chang, and Chu-An Li “*Crystal Growth of Nonpolar m-Plane ZnO on a Lattice-Matched (100) γ -LiAlO₂ Substrate*”, Cryst. Growth & Design, **9**, 2073 (2009)

[13] 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)

[14] Jun Zou, Shengming Zhou, Changtai Xia, Xia Zhang, Fenglian Su, Guanliang Peng, Xiaomin Li, Jun Xu, “*Optical properties of ZnO thin film on g-LiAlO₂ substrate grown by pulsed laser deposition*”, Thin Solid Films, **496**, 205 (2006)



第二章

文獻回顧

2-1 氧化鋅材料

2-1.1 基本性質

氧化鋅為寬能隙之 II-VI 族氧化物半導體材料，其結晶型態屬於立方體鋅閃鋅礦(zinc blende)或是六方晶的纖鋅礦(wurtzite)結構。閃鋅礦結構之氧化鋅，只有在相對高壓的環境中才能得到，並不穩定。因此，主要之穩定相為六方晶的纖鋅礦(wurtzite)結構。其空間群(space group)為 $P6_3m (C_{6v}^4)$ ，其化學鍵處於離子鍵與共價鍵的中間狀態。純質之氧化鋅為白色晶體，在高溫狀態呈現淡黃色，一般是為絕緣體。其介電常數為 8.75，密度為 5.67g/cm^3 [1]。物理性質詳如表 2-1 所示。圖 2-1 為氧化鋅之結構示意圖。如圖所示，原子層排列方式為沿 c 軸方向鋅與氧原子交替的平面，以...ABABAB...的方式堆疊，晶格常數 $a = 3.249 \text{ \AA}$ ， $c = 5.206 \text{ \AA}$ 。氧化鋅之能隙由 O^{2-} 之滿帶 2P 電子能階

和 Zn^{+2} 之空的 4S 能階所組成。價帶與導電帶之間的禁帶(即能隙)為 3.2~3.4eV。因此在室溫下，滿足化學劑量比的純質氧化鋅是為絕緣體。氧化鋅單晶基板可以由水熱法(hydrothermal)成長得到[2]，目前已有量產化的 c 面氧化鋅單晶基板，其商售尺寸已達 2 英吋，只不過價格上較一般的單晶基板高約數倍，因此實用性仍受限。氧化鋅具有高熔點及熱穩定性，此外並具有高的激子結合能(exciton binding energy, 60 meV)。與其他寬能隙材料相比(GaN: 28 meV, ZnS: 19 meV)，氧化鋅的激子結合能較大(詳如附表 2-2)[3]。因此，被認為在室溫下應用於雷射其發光效率較高，適合作為短波長固態發光元件與雷射二極體。

在一般正常的成長環境下成長出來的氧化鋅，因為在成長的時候時常伴隨著本質的缺陷，因此均為 n 型的半導體。然而，此缺陷所產生之電子濃度並不穩定，會隨所處環境而改變，因而影響其實用性。有鑑於此，氧化鋅可以藉由摻雜 IIIA 元素(Al, Ga, In)可以得到高導電率與高光學穿透率的特性。在許多太陽能電池方面已成功應用其透明導電之性質[4]，以取代常用之氧化銦錫(ITO)。

2-1.2 氧化鋅發光機制

氧化鋅的激發帶(emission band)可以分為下列幾種：紫外光區(UV emission, 3.3 eV)、綠光區(green emission, 2.34 eV)、紅光區(red emission, 1.62 eV)，一般來說 UV emission 是直接關係到發光元件的發光品質，而 green emission 是受到氧化鋅薄膜結晶品質好壞的影響，因此目前是以這兩種的激發帶較常被研究，其發光機制分別探討如下：

UV emission

氧化鋅的 UV emission 主要有兩種：一種為 band-to-band emission [5]，原理為外加能量將價帶中的電子激發至導帶，而由於激發態中的電子不穩定，因此電子易由導帶掉回價帶而能量的釋放以光的形式放出。如圖 2-2 所示 [6]。另一種則為 exciton emission [7]，於氧化鋅的激子結合能相當高，因此室溫下的激子可穩定存在而不易分離，exciton emission 是藉由激子的躍遷而達到光的激發。除了激子會影響激發光外，材料的結晶性質與內部應力均會影響 UV emission 的強度與峰值能量(peak position)[5]。

Green emission

Green emission 又稱 deep-level emission，主要發射之能量為 2.3~2.5 eV。之前其發光因素眾說紛紜。除了雜質摻雜如 Cu 元素會有綠光放射外[8]，歸納得到可能的原因為材料本質缺陷(native defects)

的躍遷所造成。本質缺陷主要有氧空位($V_O^0, V_O^{-1}, V_O^{-2}$)、鋅原子空位(V_{Zn})、間隙型鋅缺陷(Zn_i)、間隙型氧缺陷(O_i)、取代型缺陷氧缺陷(O_{Zn})等。

過去有許多研究，報導綠光放射主要來自於氧空位[9,10]，並且是氧化鋅天生為 n-type 之主因。然而，氧空位為 deep donor level(約在導帶下緣約 0.7eV)，在穩定態下 V_O 不可能在室溫下經由熱能激發成為導帶電子。因此，不可能為 ZnO 天生為 n-type 導電之來源。A.Janotti 等人[11]報導其研究發現在 n-type 情況下(Fermi level > 3eV)時氧空位(V_O)之 formation energy 接近 4eV，因此生成之機率不高。但是值得一提的是，氧空位在 p-type ZnO 中之 formation energy 反而低在。如圖 2-3，各種本質缺陷在 Zn rich 下其 formation energy 關係所示。氧空位在 p-type ZnO 中可能會是中和 acceptor 之來源。另外 A.Janotti 等人認為，氧化鋅有綠光放射之主因比較有可能的本質缺陷是 V_{Zn} 。因為在 n-type 情況下， V_{Zn} 之 formation energy 在各本質缺陷中最低(~1.8v)，如圖 2-3 所示。因此 V_{Zn} 存在之濃度最高。LooK 等人[12,13]以實驗證實在 n-type ZnO 中鋅空位的存在。此本質缺陷本身就是 deep acceptors，其能階位在價帶上緣約 0.87eV[11]，因此不可能是 shallow acceptor。Sekiguchi 等人[14]以氫電漿實驗，直接證明鋅空位就是 ZnO 綠光放射之主因。過程中，他們以氫電漿對 ZnO 表面作處理，以中

和鋅空缺之 acceptor，因為氫的摻雜可以是扮演 donor 之特性[15, 16]。間隙型鋅缺陷(Zn_i)之 formation energy 在 n-type ZnO 中亦非常高(如圖 2-3)約有 6 eV，因此在平衡狀態下是不存在於 ZnO，並且是 shallow donor 其離子化能量約為 30meV[17]。

其他的本質缺陷其 formation energy 均相當高，同時也不是本研究之主軸，因此不再繼續探討。

2-2 纖鋅礦結構之極性

由於氧化鋅在室溫下具有寬的直接能隙(3.37eV)，並且其激子束縛能(exciton binding energy)高達 60 meV，因此在紫外光至藍光發光領域氧化鋅一直吸引許多研究者投入。並且，被公認為是未來可取代氮化鎵(GaN)相當具潛力的寬能隙材料，非常適合作為短波長發光元件及藍、紫外光雷射應用。然而氧化鋅與氮化鎵材料均屬於纖鋅礦結構(Wurtzite)，若以傳統 c-軸($\langle 0001 \rangle$)方向磊晶成長製作發光元件，將面臨與氮化鎵 LED 相同之量子局限史塔克效應(Quantum Confinement Stark Effect, QCSE)而降低其發光效率[18]。以下將以氮化鎵為例說明其 c 軸之極性：

傳統 c-軸($\langle 0001 \rangle$)成長之氮化鎵為例，鎵層與氮層分別存在(如圖 2-4 所示)，由於鎵層帶正電(+)氮層帶負電(-)，因此會產生自發之極性

(spontaneous polarization, P_{sp})。實務上以 10 週期之 (3nm $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$)/(7nm GaN)多重量子井為例[19]，其結構層示意圖如圖 2-5(a)所示。在無外在電場下，此異質介面層間之極性由自發極性及應變之壓電(piezoelectric polarization, P_{pe})極性所組成。即：

$$P = P_{sp} + P_{pe} \quad (2.1)$$

其中應變之產生由 $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ 與 GaN 間之晶格常數差異所產生。而此異質介面層間之極性變化就會有電荷產生，並形成強內建電場 (1.75~2.15MV/cm)[20]。

$$\pm \sigma = P_{\text{InGaN}} - P_{\text{GaN}} \quad (\text{C m}^{-2}) \quad (2.2)$$

此量子井層之內建強電場會造成電子及電洞其波函數(wave functions)侷限化而分離，如圖 2-5(b)所示。此空間分離之電子及電洞其波函數會導致能隙間躍遷之機率降低[21]，並且能隙間躍遷之光譜產生紅移現象(redshift)[21]。此即所謂之量子局限之史塔克效應(Quantum Confinement Stark Effect, QCSE)。

有鑑於氧化鋅與氮化鎵具有相同之纖鋅礦結構，若以 c 軸方向成長必然會有 QCSE 之問題。F.Bernardini 等人在其發表之報告中提到氧化鋅之極化係數及壓電係數分別為-0.05 及 1.21 C/m^2 ，較氮化鎵為高(-0.029 及 0.73 C/m^2)[23]。而 Morhain 等人亦以時間解析之光激光譜分析(time-resolved PL)解析出 $\text{ZnO}/\text{Zn}_{0.78}\text{Mg}_{0.22}\text{O}$ 量子井結構之內建

電場，可達 0.9MV/cm [24]。因此，未來若開發高效率 ZnMgO/ZnO MQW 發光二極體或雷射，無可避免的必須克服其極性效應。

2-3 非極性氧化鋅

為克服 c 面極性效應所產生之 QCSE 效應，Waltereit 等人 2000 年於 Nature 發表其非極性 m 面 InGaN/GaN MQW 可明顯提高其發光效率及去除光譜紅移之現象[25]。另外 Ni 等人於 2009 年發表其研究 InGaN LED 之內部量子效率(IQE)，發現非極性 m 軸為 68%，較 c 軸 (28%)增加超過兩倍以上[26]。這證明了消除極性、減低了內建電場，是提高發光二極體其發光量子效率之重要方向。因此，投入非極性晶面的成長技術與相關研究，愈趨熱烈。

其非極性晶面示意圖如圖 2-6 所示。同樣的以 m 面 ($3\text{nm In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}/(7\text{nm GaN})$)多重量子井為例[19]，其結構層示意圖如圖 2-7(a)所示，因 In,Ga 與 N 交錯出現並無如 c 面之層狀結構，因此不會有因極性產生之內建電場。圖 2-7(b)為非極 m 面 InGaN/GaN 多重量子井結構模擬計算之能帶圖。圖中顯示因無內建電場之影響，電子、電洞能帶呈現對稱，是為直接能隙。依此可推斷，若在結晶品質相同情況下開發非極性晶面 ZnMgO/ZnO 量子井 LED，因為是為直接能隙，應會較極性晶面(c 面) 之 LED 有更高之發光效率。

所謂非極性晶面目前主要被討論的有 m 面及 a 面。然而非極性面並非只有 a 或 m 面，可能是目前所熟知之基板上無法成長出其他晶面，因此尚未發現相關文獻報導其他晶面。圖 2-8.(a)、(b)分別為非極性氧化鋅 a 面及 m 面氧化鋅結構示意圖。於圖中可明顯觀察到 Zn 與 O 在平面上均勻出現，因此並無極性產生。當氧化鋅成長時其 c 軸平行於基板面(即躺在基板上)，由於成長面上之 Zn 與 O 對稱出現就不致於產生極化性，即可稱為非極性晶面。因此，非極性氧化鋅仍存在許多研究空間值得投入探討。

2-4 非極性氧化鋅之磊晶成長

在瞭解非極性晶面對提高量子效率之影響後，接著我們將討論非極性晶面氧化鋅之成長：

目前在非極性晶面氧化鋅之成長領域的發展，有同質及異質磊晶兩方面。在同質磊晶方面，現階段市售磊晶應用之單晶氧化鋅基板主要為 C 面，除了價格昂貴外，尚無法提供尺寸大於直徑 2 吋之 ZnO 單晶，非極性晶面(a 或 m 面)之 ZnO 單晶基板則更不用談，其市售尺寸更小且更難獲得。除此之外，欲進行高品質之同質磊晶，單晶基板之表面處理程序亦是關鍵問題。因此，由於上述之問題，限制了同質磊晶之實用可行性。

在異質磊晶成長非極性氧化鋅方面，近年來文獻發表非常多，其主要之驅動力為，若能克服成長技術問題又選對基板，就能生產出大尺寸之非極性 ZnO 薄膜，在工業應用較具潛力。以成長 a 面氧化鋅為例，其採用之基板有 r-面藍寶石(sapphire)[27]、鈦酸鋇(SrTiO₃)[28]等。而 m 面氧化鋅之文獻發表非常少，所採用之基板有 LiAlO₂[29,30]、m 面藍寶石[31]及 MgO[32]。

在 a 面氧化鋅成長方面，由於藍寶石具有熱穩定性佳、商售尺寸大以及價格合理之優勢，因此最常被採用。然而 r-面藍寶石也有不利的缺點，就是其晶格常數與氧化鋅之不匹配度非常高。眾所周知，薄膜與基板間之晶格常數匹配度，是影響磊晶品質的關鍵因素。r-面藍寶石的晶格單元長度為 4.76 Å x 5.12 Å 與 a 面氧化鋅(5.63 Å x 5.21 Å)其不匹配度在垂直於 C_{ZnO} 及平行 C_{ZnO} 方向，分別為 18% 及 1.8%。這使得在成長 a 面氧化鋅時，因應力所致會產生高密度之缺陷，進而影響氧化鋅結晶品質，限制其應用性。而其他如 SrTiO₃ 等單晶基板，則受限於商售尺寸小僅有直徑 1 英吋，價格昂貴，實用性不高。因此，要成長出高品質且實用之 a 面氧化鋅，目前仍然是艱鉅的挑戰。

在 m 面氧化鋅成長方面，由於晶格單元長度為 3.25 Å x 5.21 Å，匹配且適合成長之基板相當少。以 m 面藍寶石為例，與 m 面氧化鋅

比較其晶格不匹配度高達 8.39%，以致所成長之氧化鋅其缺陷密度亦相當高；而 MgO 基板除了晶格不匹配度較大外，因其為方晶(cubic)結構導致所成長之 ZnO 呈現交錯出現(textured)之結構[32]，無法成長出單晶。而目前較常用之基板為 LiAlO₂，(001)面 LiAlO₂ 晶格單元與 m 面氧化鋅有最佳之晶格匹配度，在 $\perp C_{ZnO}$ 及 $//C_{ZnO}$ 方向分別為 3.18% 及 0.52%。然而，此單晶材料熔點低(1750°C)且與氧化鋅之熱穩定性不佳。當溫度達 600°C 時 Li 元素會有擴散現象，導致介面層之形成，並且 Li 易成為氧化鋅之深能階摻雜而影響發光性質[33]。上述之各基板與 m 面氧化鋅之晶格常數不匹配度，詳如表 2-3。

基於上述之論點可知，目前非極性氧化鋅異質磊晶之瓶頸在於尚未有完美之基板。因此，為開發非極性晶面氧化鋅磊晶，尋求更適合成長非極性晶面氧化鋅之基板，同時具備熱穩定性及低晶格常數不匹配度之特性，是非常急迫需要的。

2-5 鋁酸銲單晶及其性質

鋁酸銲 (LaAlO₃, LAO)，由於具有寬能隙(5.6eV)、適中的介常數 (~24)[34]、高熔點(~2453K)以及熱穩定性佳之優點，且能帶 offsets 對電子為 1.8eV；對電動為 3.2eV[35]，因此是研究閘極介電層以取代 SiO₂ 的熱門材料。另外，此氧化物雖然是絕緣體卻呈現出特別有趣的

現象，例如 Akira Ohtomo 等人展示其以 LaAlO_3 成長於 SrTiO_3 基板所形成的二維電子氣(2DEG)，具有超高載子遷移率之特性($>10000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)[36]。自此吸引許多研究團隊投入相關研究。鋁酸釧單晶除了價格的優勢外，商用尺寸已能提供 4 吋以上之單晶片，因此經常被採用為成長許多薄膜之基板。例如成長高溫超導材料(YBCO) [37]及鐵電材料(BaTiO_3 , BST)[38,39]等。

鋁酸釧屬於鈣鈦礦(perovskite) ABO_3 型態之氧化物，其結構為 rhombohedral (於室溫下可視為方晶, pseudo-cubic)，空間群為 $R\bar{3}c$ ，晶格常數為 3.791 \AA 以及 $\alpha = \beta = \gamma = 90.066^\circ$ [40]。圖 2-9 為鋁酸釧單晶結構示意圖。當溫度升至 $400\sim 500^\circ\text{C}$ 時，鋁酸釧單晶會進行二階結構相變化而成為立方晶(空間群為 $\text{Pm}\bar{3}m$)[41]。其唯一的缺點是存在有雙晶現象(twinning)。這是因為在成長晶體時，由高溫冷卻的過程中，結構由 cubic 轉變至 rhombohedral 會釋放應力而形成 $\{100\}$ 及 $\{110\}$ 雙晶，其夾角分別為 0.181° 及 0.251° [42]。

一般而言， ABO_3 型態之氧化物在(001)面方向會出現 AO 或 BO_2 鍵結層出現。同樣的，(001)面鋁酸釧單晶會有釧氧面或是鋁氧面存在[43](其示意圖詳如圖2-10)，並分別對應 LaO^{+1} 及 AlO_2^{-1} 。因此，(001) LaAlO_3 有極性的產生，此極性表面之特性，對後續磊晶及鍍膜成長有著關鍵性的助益[44]。O. Grizzi 等人運用 TOF-SARS

(Temperature-resolved time-off light scattering and recoiling spectrometry) 以及 AFM 觀察到 (001)LaAlO₃ 表面鍵結與溫度有關 [45]。當溫度小於 150°C 以下時表面鍵結為 Al-O 面；而溫度大於 250°C 則只有 La-O 面存在 [46]。Francis 等人以 crystal truncation rod (CTR) 技術研究 (001)LaAlO₃ 表面發現，Al₂O 及 LaO 鍵結面會隨溫度轉換，並且為可逆過程 [47]，其中 LaO 面是相對較穩定面 [44]。

鋁酸鋁單晶具備大尺寸、合理成本以及上述許多優異特質，並且其相關性質已有深入研究，因此非常適合作為開發非極性晶面氧化鋅成長之基板。

2-6 參考文獻

- [1] K. Ellmer, A. Klein, B. Rech, "Transparent Conductive Zinc Oxide", Springer series in Materials 104, 6 (2007)
- [2] K. Maeda, M. Sato, I. Niikura, "Growth of 2 inch ZnO bulk single crystal by the hydrothermal method", T. Fukuda, Semicond. Sci. Technol. **20** (2005) S49.
- [3] Y. Chen, D. M. Bagnall, H.-J. Koh, K.-T. Park, K. Hiraga, Z. Zhu, T. Yao, "Plasma assisted molecular beam epitaxy of ZnO on c-plane

sapphire: Growth and characterization”, J. Appl. Phys., **84**, 3912 (1998)

[4] J. K. Kim, J. M. Lee, J. W. Lim, J. H. Kim, and S. J. Yun,”
*High-Performance Transparent Conducting Ga-Doped ZnO Films
Deposited by RF Magnetron Sputter Deposition*”, Jpn. J. Appl. Phys.
49, 04DP09 (2010)

[5] D. R. Vij, N. Singh,“ *Luminescence and Related Properties of II-VI
Semiconductors* ”Nova Science Publishers, N. Y., (1998)

[6] C. Klingshirn,” *ZnO: From basics towards applications*”, phys. stat.
sol. (b) **244**, 3027 (2007)

[7]X. T. Zhang et al.,” *Temperature dependence of excitonic
luminescence from nanocrystalline ZnO films*”, J. Lumin. **99**, 149 (2002)

[8] C. Klingshirn, Semiconductor Optics, 3rd edn. (Springer, Heidelberg,
Berlin, 2007).

[9]K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, D. R. Tallant, J. A. Voigt,
and B. E. Gnade,”*Mechanisms behind green photoluminescence in
ZnO phosphor powders*”, J. Appl. Phys. **79**, 7983 (1996)

[10] B. Lin, Z. Fu, and Y. Jia, “*Green luminescent center in undoped zinc
oxide films deposited on silicon substrates*”, Appl. Phys. Lett., **79**, 943
(2001)

[11] Anderson Janotti and Chris G. Van de Walle,” *Native point defects
in ZnO*”, Phys. Rev. B **76**, 165202 (2007)

[12]F. Tuomisto, K. Saarinen, D. C. Look and G. C. Farlow,” *Introduction and recovery of point defects in electron-irradiated ZnO*”, Phys. Rev. B **72**, 085206 (2005)

[13]F. Tuomisto,V. Ranki, K. Saarinen and D. C. Look,” *Evidence of the Zn Vacancy Acting as the Dominant Acceptor in n-Type ZnO*”, Phys. Rev. B **91**, 205502 (2003)

[14]T. Sekiguchi, N. Ohashi and Y. Terada,” *Effect of Hydrogenation on ZnO Luminescence*”, J. J. Appl. Phys. **36**, L289 (1997)

[15] E. V. Lavrov, J. Weber, F. Börrnert, Chris G. Van de Walle and R. Helbig,” *Hydrogen-related defects in ZnO studied by infrared absorption spectroscopy*”, Phys. Rev. B **66**, 165205 (2002)

[16]Chris G. Van de Walle,”*Hydrogen as a Cause of Doping in Zinc Oxide*”, Phys. Rev. Lett. **85**, 1012 (2000)

[17] D. C. Look , J. W. Hemsky and J. R. Sizelove,” *Residual Native Shallow Donor in ZnO*”, Phys. Rev. Lett. **82**, 2552 (1999)

[18]P. Lefebvre, A. Morel, M. Gallart, T. Taliercio, J. Allegre, B. Gil, H. Mathieu, B. Damilano, N. Grandjean, and J. Massies,” *High internal electric field in a graded-width InGaN/GaN quantum well: Accurate determination by time-resolved photoluminescence spectroscopy*”, Appl. Phys. Lett., **78**, 1252 (2001)

[19]Yue-Jun Sun” *Growth and characterization of M-plane GaN and (In,Ga)N/GaN multiple quantum wells*”,PHD.Thesis of Paul-Drude-Institut für Festkörperelektronik, Berlin, Germany, pp 12 (2003)

[20]Y.M. Park, J.K. Son, H.J. Chung, C. Sone, and Y. Park, “*InGaN multiquantum well structure with a reduced internal electric field and carrier decay process by tunneling*”, Appl. Phys. Lett., **95**, 231917 (2009)

[21] T.Takeuchi, C. Wetzel, S. Yamaguchi, H. Sakai, H. Amano, I. Akasaki, Y.Kaneko, S. Nakagawa, Y. Yamaoka, and N. Yamada,” *Determination of piezoelectric fields in strained GaInN quantum wells using the quantum-confined Stark effect* “, Appl. Phys. Lett., **73**,1691(1998)

[22] T. Wang, D. Nakagawa, J. Wang, T. Sugahara, and S. Sakai,” *Photoluminescence investigation of InGaN/GaN single quantum well and multiple quantum wells*”, Appl. Phys. Lett. **73**, 3571(1998)

[23]F. Bernardini, V. Fiorentini and D. Vanderbilt,”*Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides*”, Physical Review B **56**, 10024 (1997)

[24]C. Morhain, T. Bretagnon, P. Lefebvre, X. Tang, P. Valvin, T. Guilet, B. Gil, T. Taliercio, M.Teisseire-Doninelli, B. Vinter and C. Deparis, “*Internal electric field in wurtzite ZnO/Zn_{0.78}Mg_{0.22}O quantum wells*”, Physical Review B **72**, 241305 (2005)

[25] P. Waltereit, O. Brandt, A. Trampert, H. T. Grahn, J. Menniger, M. Ramsteiner, M. Reiche and K. H. Ploog, "Nitride semiconductors free of electrostatic fields for efficient white light-emitting diodes", *Nature*, **406**, 865 (2000)

[26] X. Ni, J. Lee, M. Wu, X. Li, R. Shimada, U. Ozgur, A.A. Baski, H. Morkoc, T. Paskova, G. Mulholland, and K.R. Evans, "Internal quantum efficiency of c-plane InGaN and m-plane InGaN on Si and GaN", *Appl. Phys. Lett.* **95**, 101106 (1998)

[27] J. Elanchezhian, K.R. Bae, W.J. Lee, B.C. Shin, S.C. Kim, "Growth and characterization of non-polar ZnO thin films by pulsed laser deposition", *Materials Letters*, **64**, 1190 (2010)

[28] M. Karger and M. Schilling, "Epitaxial properties of Al-doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition on SrTiO₃ (001)", *Physical Review B* **71**, 075304 (2005)

[29] Mitch M.C. Chou, Liuwen Chang, Hsiao-Yi Chung, Teng-Hsing Huang, Jih-Jen Wu, Chun-Wei Chen, "Growth and characterization of nonpolar ZnO (1 0 -1 0) epitaxial film on g-LiAlO₂ substrate by chemical vapor deposition", *J. Cryst. Growth*, **308**, 412–416 (2007)

[30] Mitch M.C. Chou, Liuwen Chang, Da-Ren Hang, Chenlong Chen, Da-Sin Chang, and Chu-An Li "Crystal Growth of Nonpolar m-Plane ZnO on a Lattice-Matched (100) γ -LiAlO₂ Substrate", *Cryst. Growth & Design*, **9**, 2073 (2009)

- [31] Ching-Shun Ku, Hsin-Yi Lee, Jheng-Ming Huang, and Chih-Ming Lin,” *Epitaxial Growth of m-Plane ZnO Thin Films on (10-10) Sapphire Substrate by Atomic Layer Deposition with Interrupted Flow*”, *Crystal Growth and Design*, communication, Vol.10, 1460-1463 (2010)
- [32] 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)
- [33] Jun Zou, Shengming Zhou, Changtai Xia, Xia Zhang, Fenglian Su, Guanliang Peng, Xiaomin Li, Jun Xu, “*Optical properties of ZnO thin film on g-LiAlO₂ substrate grown by pulsed laser deposition*”, *Thin Solid Films*, **496**, 205 (2006)
- [34] J.-P. Maria, D. Wicksana, A. I. Kingon, B. Busch, H. Schulte, E. Garfunkel, T. Gustafsson,” *High temperature stability in lanthanum and zirconia-based gate dielectrics*”, *J. Appl. Phys.*, **90**, 3476 (2001)
- [35] L. F. Edge, D. G. Schlom, R. T. Brewer, Y. J. Chabal, J. R. Williams, S. A. Chambers, C. Hinkle, G. Lučovský, Y. Yang, S. Stemmer, M. Copel, B. Hollander, J. Schubert,” *Suppression of subcutaneous oxidation during the deposition of amorphous lanthanum aluminate on silicon*”, *Appl. Phys. Lett.* , **84**, 4629 (2004)
- [36] A. Ohtomo and H. Y. Hwang,” *A high-mobility electron gas at the LaAlO₃/SrTiO₃ heterointerface*”, *Nature*, **427**, 423 (2004)

- [37] M. Fardmanesh, J.Schubert, R. Akram, M. Bick, Y. Zhang, M. Banzet,; W. Zander, H.J. Krause, H. Burkhart, M. Schilling,” *1/f noise characteristics of SEJ Y-Ba-Cu-O rf-SQUIDS on LaAlO₃ substrate and the step structure, film, and temperature dependence*”, IEEE Trans. Appl. Superconductivity, **11**,1363 (2001)
- [38] J. Zhu, Z. Liang, Y.R. Li, Y. Zhang, X.H.Wei, J. Cryst. Growth **294**, 236 (2006)
- [39] P.F. Liu, Q. Jiang, Phys. Lett. A **352**, 451(2006)
- [40] H. Kawanowa, H. Ozawa, M. Ohtsuki, Y. Gotoh, R. Souda, Surf. Sci. **506**, 87 (2002)
- [41] S.A. Hayward, F.D. Morrison, S.A.T. Redfern, E.K.H. Salje, J.F. Scott, K.S. Knight, S. Tarantino, A.M. Glazer, V. Shuvaeva, P. Daniel, M. Zhang, M.A. Carpenter, Phys. Rev. B **72**, 054110 (2005)
- [42] R.J. Harrison, S.A.T. Redfern, A. Buckley, E.K.H. Salje,” *Application of real-time, stroboscopic x-ray diffraction with dynamical mechanical analysis to characterize the motion of ferroelastic domain walls*”, J. Appl. Phys., **95**, 1706 (2004)
- [43] N. Nakagawa, H.Y. Hwang, D.A. Muller,” *Why some interfaces cannot be sharp*“, Nature Mater., **5**, 204 (2006)
- [44] J.L. Tang, J. Zhu, W.F. Qin, J. Xiong, Y. Zhang, Y.R. Li,” *Atomic relaxation and electronic redistribution of LaAlO₃(001) surfaces*”, Physics Letters A **365**,149 (2007)

[45] O. Grizzi, M. Shi, H. Bu, J.W. Rabalais, *Rev. Sci. Instrument.* **61**, 740 (1990)

[46] P.A.W. van der Heide, J.W. Rabalais, " *Photoelectron spectroscopic study of the temperature-dependent termination of the LaAlO₃ (100) surface*", *Chem. Phys. Lett.* **297**, 350 (1998)

[47] R.J. Francis, S.C. Moss, " *X-ray truncation rod analysis of the reversible temperature-dependent (001) surface structure of LaAlO₃* ", *Physical. Review B* **64** , 235425 (2001)

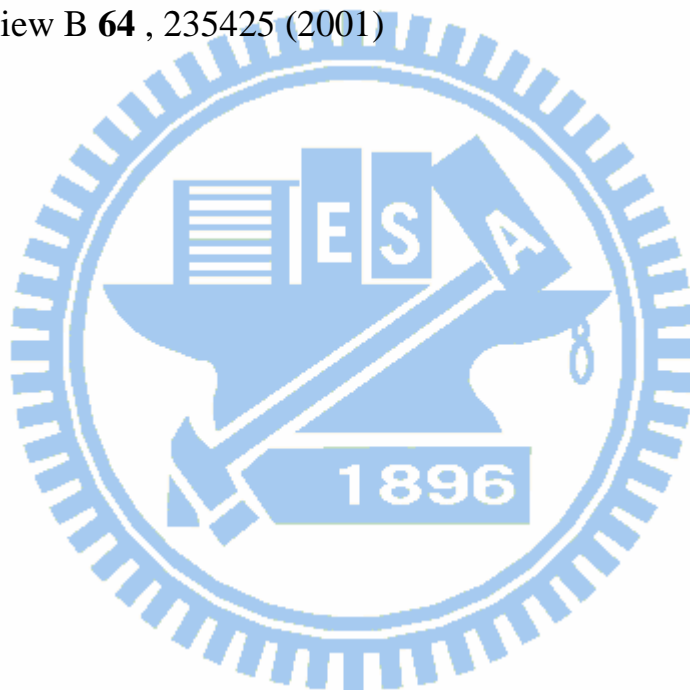


表 2-1. 氧化鋅材料之基本物理性質[1]

Parameter	Unit	ZnO
Mineral		Zincite
Abundance	ppm	40
E_g	eV	3.4 (d)
Lattice structure		Hexagonal Wurtzite
Space group (number)		$P6_3mc$ 186
a, c	nm	0.325, 0.5207
Density	$g\ cm^{-3}$	5.67
κ	$W\ m^{-1}\ K^{-1}$	$69_{\parallel}, 60_{\perp}$
α	$10^{-6}/K$	$2.92_{\parallel}, 4.75_{\perp}$
e_{33}, e_{31}, e_{15}	$C\ m^{-2}$	1.32, -0.57, -0.48
d_{33}, d_{31}, d_{15}	$10^{-12}\ C\ N^{-1}$	11.7, -5.43, -11.3
k_{33}, k_{31}, k_{15}		0.47, 0.18, 0.2
$\epsilon(0)$		$8.75_{\parallel}, 7.8_{\perp}$
$\epsilon(\infty)$		$3.75_{\parallel}, 3.70_{\perp}$
T_m	$^{\circ}C$	1,975
T_m (metal)	$^{\circ}C$	420
T_{vp}	$^{\circ}C$	208
ΔH_f	eV	3.6

表 2-2. 氧化鋅與其他寬能帶半導體材料的比較[3]

Material	Crystal structure	Lattice constants		Band gap energy at RT	Cohesive energy	Melting point	Exciton binding energy	Dielectric constants	
		a (Å)	c (Å)	E_g (eV)	E_{coh} (eV)	T_m (K)	E_b (meV)	$\epsilon(0)$	$\epsilon(\infty)$
ZnO	Wurtzie	3.249	5.207	3.37	1.89	2248	60	8.75	3.75
ZnS	Wurtzie	3.823	6.261	3.8	1.59	2103	39	9.6	5.7
ZnSe	Zinc blende	5.668	...	2.70	1.29	1793	20	9.1	6.3
GaN	Wurtzie	3.189	5.185	3.39	2.24	1973	21	8.9	5.35
6H-SiC	Wurtzie	3.081	15.117	2.86(ind.)	3.17	>2100	...	9.66	6.52

表 2-3. 各基板與 m 面氧化鋅之晶格不匹配度數據

Lattice Mismatch (with m-ZnO)	MgO(001)	m-sapphire	γ -LiAlO ₂ (100)
$\Delta(\perp C_{ZnO})$	9.13%	-0.18%	3.18%
$\Delta(\parallel C_{ZnO})$	-12.49%	8.39%	0.52%

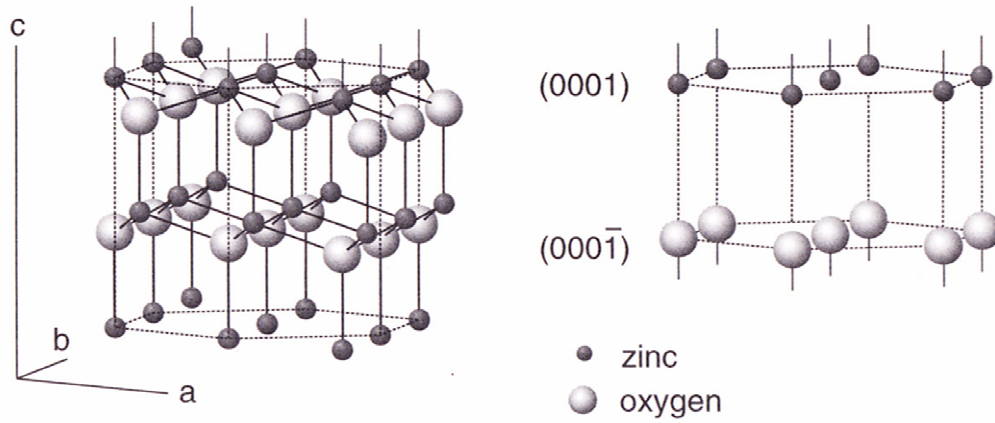


圖 2-1. 氧化鋅 wurtzite 結構示意圖

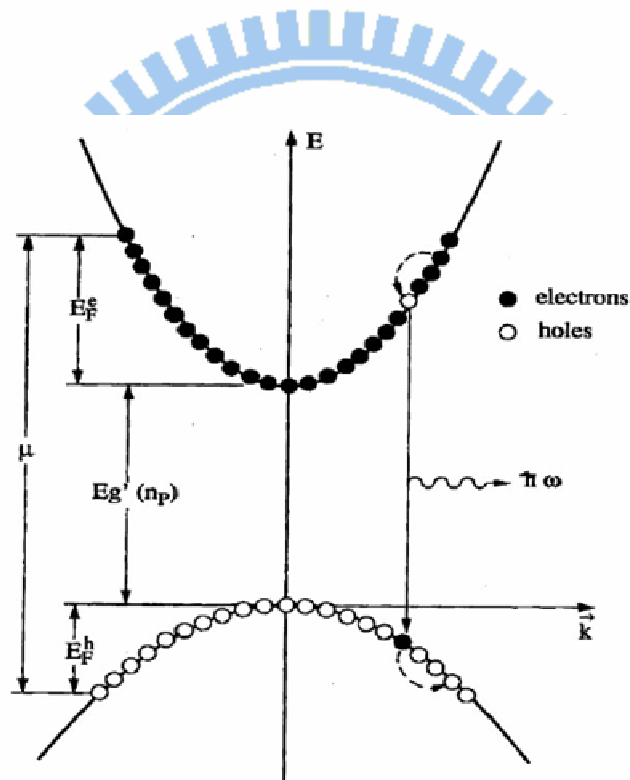


圖 2-2. ZnO 能階躍遷示意圖

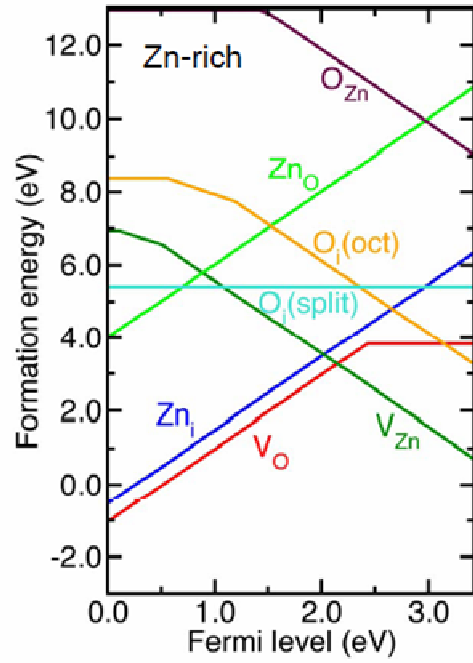


圖 2-3. 氧化鋅之各本質缺陷其 formation energy 與 Fermi level 之關係圖[10]。

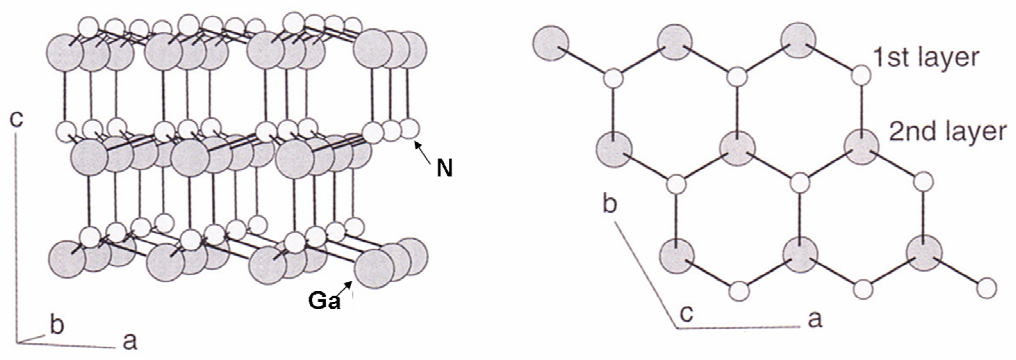


圖 2-4. 氮化鎵結構示意圖。左圖為側視圖；右圖為上視圖。可明顯觀察到 c 面氮化鎵其 Ga 與 N 分層存在。

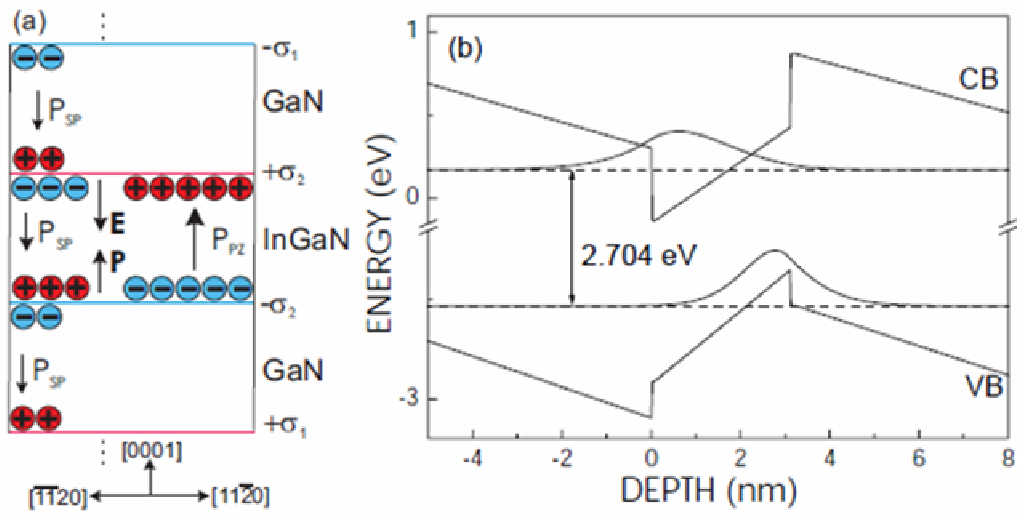


圖 2-5.(a)為有極性 c 面之 InGaN/GaN 量子井結構示意圖。其中顯示之極性 P 會產生內建電場 E；(b)為依 InGaN/GaN 量子井結構模擬計算出之能帶圖。圖中之電子、電洞能帶受內建電場影響而偏移。

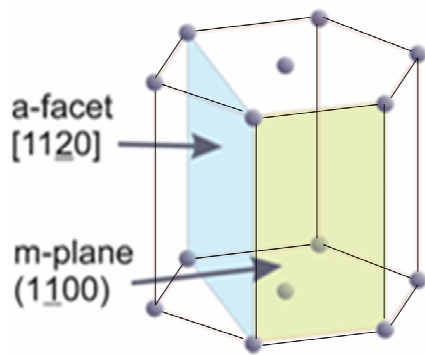


圖 2-6. Wurtzite 結構中非極性晶面，a 面及 m 面之示意圖。

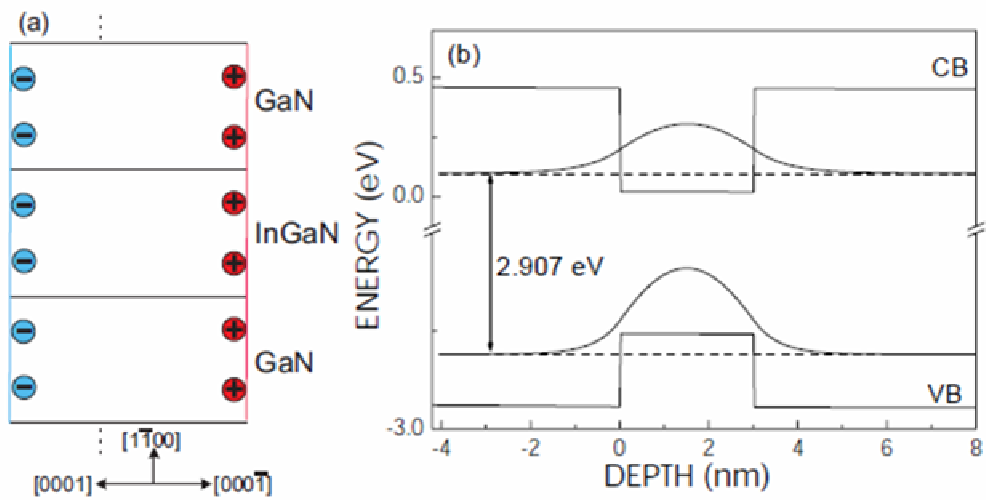


圖 2-7. (a)為非極性 m 面之 InGaN/GaN 量子井結構示意圖。由於 In,Ga 與 N 交錯出現以致並無極性 P 產生；(b)為依 m 面 InGaN/GaN 量子井結構模擬計算出之能帶圖。圖中之電子、電洞能帶對稱，是為直接能隙。

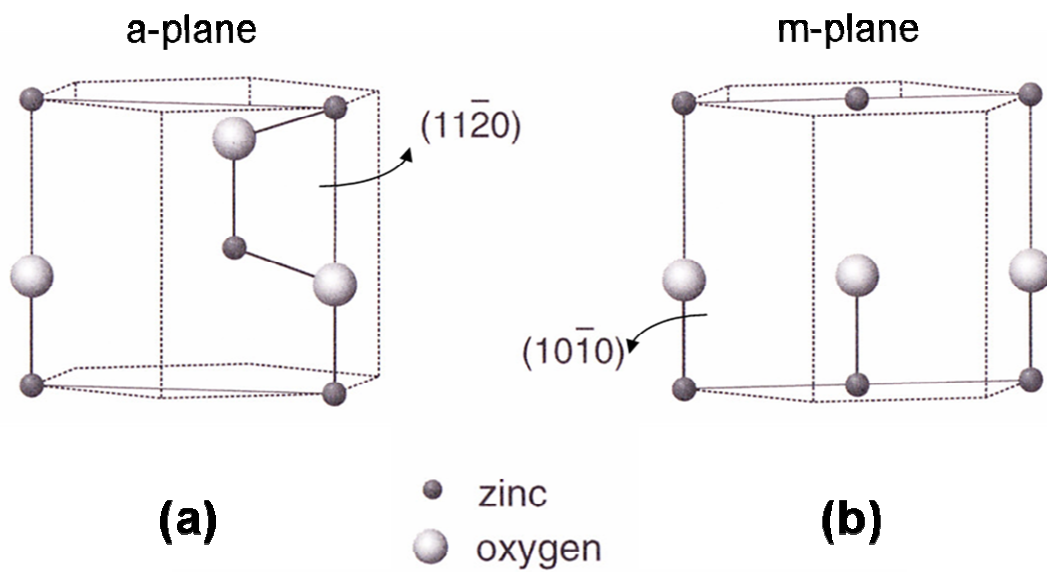


圖 2-8.(a)為非極性 a 面氧化鋅；(b)為非極性 m 面氧化鋅結構示意圖。

圖中可觀察到 Zn 與 O 在平面上均勻出現。



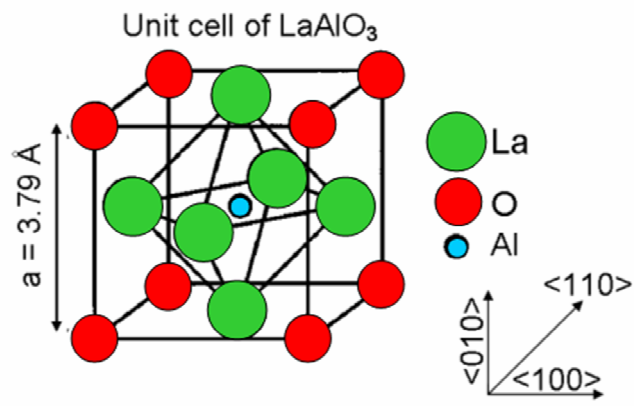


圖 2-9. 鋁酸釧單晶單元結構示意圖

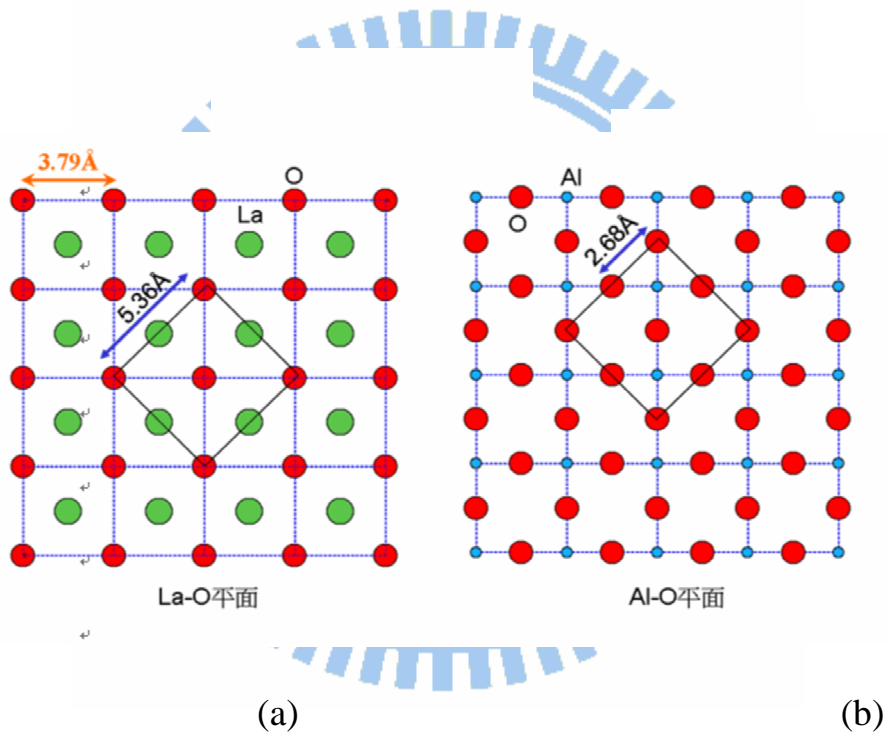


圖 2-10. (001)面鋁酸釧單晶表面原子存在有兩種排列:(a)為釧氧面(b)為鋁氧面。

第三章

脈衝雷射鍍膜技術與氧化鋅之成長

3-1 脈衝雷射鍍膜技術

3-1.1 簡介

脈衝雷射鍍膜(Pulsed Laser Deposition, PLD)又稱雷射剝離沉積(laser ablation)，是屬於物理氣相沉積(Physical Vapor Deposition)的一種。藉由脈衝雷射能激發出靶材物質並轉為粒子電漿而沉積(成長)薄膜之一種方式。因此，這種直接利用脈衝雷射當作材料蒸鍍之能量源的技術，與雷射之發明差不多為同一時期。由於紅寶石雷射開發成功，第一個以脈衝雷射成長之實驗由 Smith and Turner 於 1965 年展示 [1]。1970~1980 年代，一直有一些以 PLD 成長相關之研究持續進行中，只是相當有限，僅約 100 篇左右的論文發表。直到 1980 年代後期，高溫超導氧化物材料被發明，全世界各地如火如荼地爭相發展高溫超導成長合成技術[2]。PLD 技術再次受到重視，並且重新被改造。伴隨高能量短波長脈衝雷射之發展，PLD 方式遂成為鍍膜磊晶成長之利器。

在過去 15~20 年間，PLD 技術已逐漸發展為開發下一代各式各樣應用材料，最受歡迎之成長技術。此一成長技術之所以受到廣泛青睞，主要因為其本身同時具備多功能性、調整零活性以及製程速度快等特性。只要能克服靶材(target)獲得之問題，幾乎可應用於任何材料之成長。目前 PLD 技術已應用於成長:高介電層材料。(如 Gd_2O_3)[3]；半導體材料。(如 ZnO, GaN 等)[4,5]；金屬材料。(如 Ti, Hastelloy 等)[6,7]；高分子材料[8]；甚至生化材料等[9]。因此，PLD 技術是唯一能在研究及應用領域，能同時兼具廣度及深度之材料合成技術。

3-1.2 脈衝雷射鍍膜之優點

圖 3-1 為一般 PLD 系統腔體之結構圖示意圖。雷射光束經光學鏡片聚焦後，一般以 45 度角入射於靶材表面。由於聚焦點很小，能量密度非常高，轟擊靶材表面產生電漿化粒子(即 plume plasma)朝基板方向噴發。如圖 3-2 所示。此粒子電漿含有中性粒子、帶電粒子以及電子等其動能非常高約有 10-100 eV 不等。Plume 的產生，主要是來自高能量粒子與氣體分子撞擊後產生之電子能階躍遷。因此其亮度與環境氣壓有關。

PLD 技術在氧化物磊晶方面，提供了許多的優點，其中的一些優點是其他成長技術，如分子束磊晶技術(MBE)、濺鍍法(sputtering)或是金屬有機氣相沉積法(MOCVD)等所望塵莫及的。其優點之一就是組成轉嫁(Stoichiometry Transfer)：PLD 利用快速脈衝雷射，可在非常短時間內將能量凝聚於光子，並產生了非常高峰值的能量。因此被剝離之物質可被蒸發，在不改變任何組成下進行鍍膜。這種完全轉嫁靶材組成之優點，特別是在進行複雜多元氧化物(如高溫超導材料)時是非常重要的。因此，脈衝雷射鍍膜法很適合製作三元甚至是四元的化合物。

其優點之二就是可於相對較低溫度成長：PLD 技術一般是藉由高能脈衝式雷射(如 KrF, ArF 雷射)光照射靶材，使靶材表面產生電漿化效應而噴發出靶材粒子，此粒子所蘊含之高動能可強化表面之游移 [10]。因此，較其他磊晶成長方式，如金屬有機氣相沉積(MOCVD)，可於相對低溫成長。甚至於在室溫下即可磊晶成長[11,12]。

其優點之三為氧分壓可調控：這是 PLD 技術相當大的優勢，由於能量是腔體外高能脈衝雷射入射於靶材，因此腔體內之氣體氣壓可調變之動態範圍非常大。鍍膜時腔體氣壓可利用進氣閥調整，範圍由超高真空(UHV)到大氣壓力，配合製程需要以控制結晶相的穩定及正確的氧組成比。這個特性，針對不同材料異質成長時，需要不同氧分

壓以維持其結晶相，特別有效用。當系統操作在低氧分壓下，靶材電漿粒子的平均自由徑就會增長，此時平均自由徑遠超過靶材與基板間距離時，即可稱為雷射分子束磊晶系統(Laser MBE)。通常 Laser MBE 系統均會擴增 RF 氧電漿源(RF plasma source)照射基板，於磊晶時補充氧元素而不至於影響腔體的真空度。

PLD 技術雖以上有許多優點，但仍然有其不易克服之缺點。其一就是有滴狀粒子(droplets)產生。通常以脈衝雷射鍍膜成長時都會有滴狀粒子產生，尺寸約有微米等級。而此粒子形成的密度及尺寸分佈取決於脈衝雷射波長、照度(fluence)、脈衝時寬(pulse width)以及環境氣壓。這些形成的粒子，通常不會對薄膜的巨觀物理性質有影響，但是微米尺寸粒子易造成材料之漏電，因此對於製作光電元件而言，將是嚴峻的問題。為瞭解成因並降低滴狀粒子形成之密度，有許多研究對此進行探討。Craciun 等人發現運用較長波長的雷射鍍膜會產生較多的粒子[13,14]。以二倍頻的 Nd:YAG 雷射(532nm)與 KrF 準分子雷射(248nm,20ns)作比較，發現後者於鍍膜時所產生粒子密度少非常多。另外，脈衝雷射的照度亦會影響 droplets 的密度。若調低脈衝雷射之照度，使其僅高於靶材剝離臨界值時(threshold for ablation)，可有效降低 droplets 的密度。然而這會犧牲掉 PLD 法產生高能粒子之優點，

因此為達高品質鍍膜必須作妥協，理想之脈衝雷射照度(能量密度)應為 $1\sim 2\text{J}/\text{cm}^2$ [15]。

另外，脈衝雷射鍍膜技術另一大的缺點，就是不易沉積出大面積而且均勻的薄膜，這將嚴重限制其產業應用的發展。不過近年來，已有許多廠商開發出可以沉積直徑 3~6 吋面積且均勻之機台。他們除了運用可平移的反射鏡片，在靶材上移動雷射光聚焦點，並轉動靶材以增加靶材熔蝕的均勻度，在基板方面則進行平移與轉動可程式化以消弭不均勻性。同時程序控制軟體亦可提昇其多靶控制的實用性。

3-1.3 成長機制與重要的控制變因

PLD 技術以聚焦之脈衝雷射光入射於靶材上，轟擊造成一系列的反應過程，包括材料熔損(ablation)、熔化(melting)、汽化(evaporation)、與激發(excitation)、離子化(ionization)產生電漿(plasma)，最後物質沉積到基板上形成薄膜。以氧化物材料的鍍膜與磊晶為例，其脈衝雷射鍍膜機制主要可分為下列幾個階段：

- (1) 靶材表面之吸收、熔化與汽化：當雷射光之功率密度的大於靶材的光破壞臨界值(damage threshold)，靶材表面因吸收光子而產生熔化、汽化。

- (2) 電漿產生：汽化的物質繼續與雷射光作用產生游離的離子與電子，並且產生電漿(plasma)。
- (3) 電漿射出：產生的電漿以靶材的平面法向量方向噴出，形成火光(plume)。其亮度、形狀大小與環境氣壓有關。以成長氧化物為例，通常在高氧分壓下，Plume 亮度較亮，形狀較寬而凝聚；反之若於低氧分壓下則，Plume 亮度較淡，形狀較長而發散。
- (4) 電漿沉積：飛行一段距離的電漿開始附著在基板表面上。
- (5) 薄膜形成：粒子最後撞擊基板表面，失去動能而吸附在基板表面，重新堆疊鍵結成薄膜。

另外，在 PLD 過程中，有幾個重要的控制參數會影響到沉積薄膜之品質，其重要參數分別為：基板溫度(T_s)、脈衝雷射之能量密度(excimer laser energy density)、氧氣分壓(P_{O_2})、雷射的重複率(repetition rate)、脈衝雷射波長以及基板品質與種類。以下將逐一說明其影響：

1. 基板溫度(T_s)：

基板的溫度決定了鍍膜粒子的移動率(mobility)，此影響了鍍到基板上的粒子能否從基板上獲得足夠的能量，以致能在基板表面游移到適當位置而獲得最佳的晶體結構。若 plume plasma 之能量不足時，基板溫度對於能否磊晶成長及其品質將有主要的影響。

2. 脈衝雷射之能量密度(excimer laser energy density)：

雷射之能量密度則決定了從靶材濺鍍出粒子的成分與組成比例，猶如濺鍍過程中不同元素之 sputter yield 皆不同，必須雷射之能量密度大於剝離臨界值，其所鍍薄膜組成與靶材才會一致。以成長氧化鋅為例，由於剝離臨界值在 $0.25\sim 0.7\text{J} / \text{cm}^2$ [16]，因此最常用的能量密度範圍大略在 $1\sim 2\text{J} / \text{cm}^2$ 之間。

3. 氧氣分壓(P_{O_2})：

在 PLD 過程中，因鍍膜環境為真空以及高溫的緣故，導致噴濺出來之粒子其氧原子容易散失掉，而導致沉積的氧化物薄膜中缺氧，氧組成比例不足而改變材料性質。如成長氧化鋅時，氧分壓愈低所成長之薄膜其氧缺陷密度愈高，導致材料之電子濃度就愈高。因此，適當的氧氣補充在沉積高品質氧化物薄膜是必要的。

4. 雷射的重複率(repetition rate)：

脈衝雷射的重複率與薄膜的結晶速率有關，通常來說磊晶速率以每秒數個埃(\AA)為佳。較高的重複率濺鍍出來的粒子團較大，而較低的重複率濺鍍出來的粒子團較小。因此，Kaidashev 等人使用 KrF 準分子雷射之低重複率(1Hz)於來進行 ZnO 薄膜成核(nucleation)沉積，之後再調高至適當的重複率(10Hz)以進行磊晶成

長，所成長之薄膜獲有較佳品質與較高之電子遷移率($>150 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) [17]。

5. 脈衝雷射波長:

常用之準分子雷射有:XeCl(304nm), KrF(248nm), ArF(193nm)等。

以 PLD 進行不同材料之磊晶成長時，與其所選擇之雷射波長有相當大的關係。例如，欲磊晶成長寬能隙材料，其採用之雷射光子能量最好高於靶材之能隙，才能打斷分子鍵結，重新排列磊晶。否則噴濺出的粒子團大，對所沉積之薄膜平整度及結晶品質易有負面影響。

6. 基板種類與品質：

基板種類的選擇，則是選擇晶格常數、晶體結構、熱膨脹係數與欲鍍薄膜相近，如此較能簡化變因以進行鍍膜成長。另外基板的品質如表面的清潔與平整度，亦會影響薄膜之磊晶成長。

3-2 以 PLD 磊晶成長氧化鋅

PLD 技術於 1980 年代起被大量使用於合成高溫超導薄膜。在這過程中發現此方法有許多優異特性，其所成長的薄膜品質佳而且化學計量比準確，因此也開始應用於沉積其他氧化物薄膜。在成長氧化鋅方面，目前已有許多的研究團隊使用 PLD 法於各式基板成長出高品

質的氧化鋅相關薄膜，以應用於各種領域。例如作為透明導電膜 (Transparent Conducting Oxide) 應用[18]以及磁性應用[19]之材料等。但是大部份氧化鋅薄膜的應用，只需要多晶結構(polycrystalline)即可，並不太在意膜層內結構的缺陷。當考慮未來將氧化鋅應用於發光元件，如 LED 或雷射時，就必須成長出高品質之磊晶薄膜。

由於大尺寸、低成本的考量，大部份以 PLD 技術成長氧化鋅磊晶薄膜，主要是使用 c-面 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 單晶作為成長基板。雖然，此基板在 a 軸方向與氧化鋅之晶格不匹配度高達 18%，Kaidashev 等人於此基板利用兩步驟成長法，所成長的 c 面氧化鋅品質相當好，其 X-光繞射 rocking curve 半高寬可達 256 arcsec [17]。另外 Ohkubo 等人以 laser MBE 法，於 c-sapphire 上使用特別之表面處理技術，得到原子等級的平整度，因此所得到之高品質氧化鋅其 X-光繞射 rocking curve 之半高寬更低，僅 14 arcsec [20]。

在其他基板方面，日本 Kawasaki 教授研究團隊在低晶格差異的 ScAlMgO_4 基板上(0.09%)，成長出高品質的氧化鋅薄膜，其 X-光繞射之半高寬為 39 arcsec[21]，較 ZnO 單晶基板為佳(65arcsec)。在 GaN 基板方面，由於晶格不匹配度僅 1.8%，因此 Vispute 等人可以得到氧化鋅 rocking curve FWHM 為 180 arcsec[22]。綜合上述實例，可見基板的晶格匹配與否，對成長高品質的磊晶薄膜有著決定性的影響。

在非極性面氧化鋅之成長方面，以 PLD 成長之文獻發表並不多。T. Koida 等人[23]以雷射 MBE 技術於 r-sapphire 所成長之 a 面氧化鋅其 X-ray rocking curve(FWHM)可達 1100 arcsec。S. Zhou[24]等人嘗試以不同於 r-sapphire 基板，(302)LiAlO₂ 基板上以 5J/cm²；5Hz 條件於 500°C 以上成長出 a 面氧化鋅。綜合以上論述，只要有合適的基板，PLD 技術確實具有成長高品質氧化鋅單晶薄膜之潛力。

3-3 以 PLAD-500 系統於 r-sapphire 成長氧化鋅

為研究非極性晶面氧化鋅單晶薄膜的成長，首先是以目前常用的 r-sapphire 作為基板，進行磊晶實驗。以下將展示所成長 a 面氧化鋅單晶之成長條件與材料分析：

3-3.1 成長條件

所採用之 2 英吋直徑之 a-sapphire 基板，經兩道熱丙酮及一道熱異丙醇清洗後，吹乾並儘速置入真空腔內。於建立背景氣壓 $\leq 1 \times 10^{-7}$ torr 時開始進行晶片加熱與釋氣(850°C/1hr)，完成後即降至成長溫度(750°C)成長氧化鋅。所使用之氧分壓(P_{O_2})為 20mTorr，成長時間均為 60 分鐘。KrF 準分子雷射操作條件為:3Hz/500mJ，基板與靶材距離保持 7 公分。

3-3.2 材料與結構分析

圖 3-3 為成長於 r-sapphire 之氧化鋅樣品其 X 光繞射 θ - 2θ 分析圖。圖中之峰值訊號主要來自於 sapphire 基板以及 $(11\bar{2}0)\text{ZnO}$ ，並無其他晶面存在。顯示此條件可成長出純相 a 面氧化鋅。為確定本樣品之 a 面氧化鋅是否為單晶，接著進行 X 光繞射 ϕ 角掃描分析。圖 3-4 為針對 $\text{ZnO}(103)$ 面進行之 ϕ 角掃描分析圖。圖中於 $0\sim 360^\circ$ 範圍內僅出現兩組 $\{103\}$ 訊號，顯示此樣品應為單晶薄膜。為瞭解此 a 面氧化鋅之結晶品質，以 X 光繞射之 rocking curve (ω -scan) 分析之，如圖 3-5 所示其半高寬為 $1327 \text{ arcsec}(0.37^\circ)$ 。

為探討其表面形貌，以 tapping mode AFM 分析之。如圖 3-6 所示此樣品之表面形貌如條線狀結構，以 X-ray Phi-scan 確認其長條狀方向為 c 軸，顯示此樣品應為單相(單晶)成長之氧化鋅。分析其表面粗糙度之 RMS 值約為 4nm 。另外，以 TEM 分析其微觀結構。圖 3-7 為此樣品沿 $[0001]_{\text{ZnO}}$ 之截面 TEM 影像。可清楚看出界面清晰無界面層存在。膜厚約為 230nm ，可推算出成長速率約為 $3.8\text{nm}/\text{min}$ 。圖 3-8 為沿 $[0001]_{\text{ZnO}}$ Zone 軸之 TEM 擇區繞射圖。由圖中之繞射點可推出氧化鋅與 r-sapphire 之磊晶成長關係，即： $(11\bar{2}0)\text{ZnO} // (110\bar{2})\text{sapp}$ ； $[0001]_{\text{ZnO}} // [0111]_{\text{sapp}}$ 及 $[1\bar{1}00]_{\text{ZnO}} // [2\bar{1}\bar{1}0]_{\text{sapp}}$ ，如圖 3-9 所示。

3-3.3 室溫 PL 分析

以室溫之光致螢光光譜儀分析此樣品之光學性質，如圖 3-10 所示，其峰值出現在 3.31 eV，半高寬為 118meV。在未摻雜的情況下，顯示其薄膜因與基板間存在有較高之晶格不匹配，導致壓應力產生，以致比 c 面氧化鋅有較高之峰值[23]。

3-4 實驗設備簡介

3-4.1 PLD-500 脈衝雷射鍍膜系統

有鑑於前述說明，本研究運用 PLD 技術之優異特性，以進行非極性氧化鋅薄膜之磊晶成長，期望未來能成為氧化鋅材料光電元件之基板(template)。本研究所使用之 PLD 設備為芬蘭 DCA 公司製造的 PLD-500 型機台(如圖 3-11)。其鍍膜面積，藉由許多增加亂度之設計可達直徑 3 英吋。因此，本研究之成果對未來導入量產應用，相當具有潛力。以下將介紹 PLD-500 系統：

本系統由兩個真空腔所組成，其一為準備腔(preparation chamber)，配備無油式 Scroll pump(Scroll-300)及 Turbo pump(Varian V70)。試片由大氣載入時可由此建立真空。其二為成長腔(growth chamber)，配備 Scroll pump(Scroll-300)及 Turbo pump(Varian V550)。由於抽氣率高達 550L/sec，可建立 1×10^{-8} Torr 之背景氣壓。待成長試

片安裝於晶片承載座，可藉由傳輸機構傳至成長腔，以進行一系列成長程序。

本設備之操縱加熱裝置(heating manipulator)由碳化矽(SiC) 加熱器組成(如圖 3-12 所示)，在含氧氣氛下可加熱至 1000°C。同時，待鍍試片可進行旋轉以及平移程序控制，以增加鍍膜時之均勻度。靶座部份設計可提供三片 2 英吋靶材同時安裝，透過外部選靶控制機構決定鍍膜之材料。於鍍膜過程中，靶材可調控自轉轉速，以均勻剝離靶材提高壽命。

另外，雷射光束之導光及聚焦組件，是由兩組反射鏡一片雙凸透鏡所組成(如圖 3-13)。其中最後一片反射鏡由往復式步進馬達控制，以改變雷射光束轟擊靶的位置，如此可更均勻剝離靶材，並使鍍膜時均勻區達 3 英吋直徑範圍。

為臨場(in-situ)分析試片表面於鍍膜前後之成長狀況，特別擴增高能電子束繞射儀(RHEED)。本設備為 Specs RHD-30 系統可操作於 10~30kV，將於 3-3.3 節詳述。另外，本 PLD-500 系統之能量源選用 lambda Physik COMPex205 準分子雷射，反應氣為 KrF 可提供波長 248nm/25ns 之深紫外光，輸出功能量可達 700mJ。同時，輸出光重複率可達 50Hz，是非常高效能之雷射源。如圖 3-14 所示。此雷射輸出形狀為 24x10 mm² 之矩形，經透鏡聚焦後面積縮小為 2.5x9 mm²。以

常用之 500mJ 輸出能量計算，其轟擊靶材之能量密度在不考慮能量損耗時為 $2.2\text{J}/\text{cm}^2$ 。但雷射光入射進腔體之真空視窗材質為 UV grade fused silica，其 UV 波段 248nm 的穿透率為 90~93%[25]。因此，實際上鍍膜時入射靶材之雷射能量密度，應不大於 $2.0\text{J}/\text{cm}^2$ 。

3-4.2 氧化鋅鍍膜磊晶流程

本論文所討論之 ZnO 成長實驗其鍍膜磊晶流程說明如下：

1. 基板清洗

將 2 英吋直徑之單晶基板以煮沸之熱丙酮浸泡清洗 5 分鐘兩次，之後立刻浸泡於熱異丙醇(約 90°C)，約 5 分鐘後取立即以氮氣槍吹乾。

2. 載入 PLD 系統真空準備腔(preparation chamber)

在清洗基板前需先將準備腔灌滿氮氣(venting)，清洗後之待鍍基板應儘速載入真空腔。

3. 建立高真空

關閉氮氣後先以前級無油式幫浦建立初級真空至 $1\times 10^{-2}\text{torr}$ ，之後啟動後級分子渦輪幫浦(turbo-pump)建立高真空至 $<1\times 10^{-6}\text{ torr}$ 。

4. 傳輸至成長腔(growth chamber)

當真空度達 $<1\times 10^{-6}\text{ torr}$ 時，打開閘閥將待鍍基板以傳輸棒傳送至成長腔，並進行上載承載器步驟。完成後將晶片遮罩檔片關閉，以防止晶

片表面污染。在打開閘閥前成長腔內真空度約為 1×10^{-8} torr，在完成晶片上載後真空度應小於 2×10^{-7} torr。

5.進行基板升溫

設定溫控器升降溫程式，主要在 600°C 以下升溫速率設定為 $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ； $600\sim 750^{\circ}\text{C}$ 為 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ； $750\sim 900^{\circ}\text{C}$ 則為 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，以避免在加熱過程中，腔體真空度急劇變化而增加污染機率。

7.啟動雷射熱機

在待鍍晶片達欲鍍溫度或預設加熱流程前即應先將準分子雷射開機預熱。Lambda Physik COMPex205 之準分子雷射需預熱 8 分鐘才能開始進行 lasing。熱機後即進行雷射功率及重複率設定。基本上本研究之參數均分別設定為 500mJ 及 3Hz。

8.啟動靶座旋轉功能並選定欲鍍靶材

靶座之旋轉控制固定為 12rpm，並選定靶材為 ZnO 即可啟動。

9.啟動反射鏡組平移功能

反射鏡組平移的目的在導引雷射束打在靶材不同位置以提高均勻度，因此需確認平移行程在設定範圍內以免雷射打出靶外。同時其平移運動之頻率設定為 0.2Hz。

10.進行雷射預鍍

確定待鍍基板之遮板處於關閉狀態後即可進行靶材預鍍，時間均設定為 5 分鐘(3Hz)。其目的為清除靶材表面污染以及穩定雷射輸出功率，為接下來之磊晶鍍膜作準。

10.腔體注入氧氣

於基板溫度達預定鍍膜溫度時，開始注入氧氣以調整腔體氧分壓 (P_{O_2})。本實驗一般設定為 20 mTorr。在下注入氣體前，須先確認調節閘閥設至 200(全開為 1000)以及高氧鋼瓶氣閥開啟，接著開啟進氣動氣閥，微調 needle vale 至腔體總壓為 20mTorr。

11.啟動基板平移及旋轉模式

開啟基板平移及旋轉模式，轉速約為 12rpm。基板平移運動是分別設定 X 方向：頻率為 0.2Hz，行程(Amplitude)為 5cm；Y 方向則設定頻率為 0.3Hz，行程(Amplitude)為 5cm。整合基板旋轉運動以增加亂度，提高 2 寸直徑以上之均勻度。

12. 啟動雷射進行磊晶

在一切就緒後開始進行鍍膜磊晶流程，首先打開待鍍晶片遮板，之後按下雷射 start 鍵並開始計時。過程中須確定雷射轟擊靶材所產生之 Plume 狀態。待預定鍍膜時間結束立即按下雷射 stop 鍵完成鍍膜。

3-4.3 In-situ RHEED 系統

高能反射式電子繞射(Reflection High Energy Electron Diffraction, RHEED)常被應用於磊晶時薄膜特性分析方面。這是由於其對樣品表面的結構與形貌分析非常敏銳。通常表面的粗糙度分析可達原子層等級的解析度，因此RHEED是一個多功能有效的表面分析工具。

RHEED之工作方式，是將5-50KeV的電子沿著幾乎平行試片表面入射，電子會被試片材料之晶格結構所反射，撞擊對面之螢幕而成像。配備RHEED之PLD系統結構示意圖如圖3-15所示。此時電子束因入射角約只有1-3度，電子的穿透深度非常淺，約2-3層原子深度。因此，反射的電子雖具有高能量，但因穿透深度非常淺，反射電子的訊號只攜帶表面的繞射訊號。若試片表面平整，反射電子會在螢幕上形成明顯清晰的條狀繞射圖。反之，若試片表面粗糙則在螢幕上形成之繞射圖會較模糊。RHEED繞射可由Bragg Law，也就是 $k' - k = G$ (reciprocal vector)來解釋其繞射圖。圖3-16為RHEED繞射幾何關係[26]。其中圖3-7(a)為側視圖；(b)為上視圖。試片經RHEED電子入射分析，若是單晶表面，其反晶格(reciprocal)呈規則林狀(rod)，此時Ewald sphere的電子入射方向，也就是 k_0 向量的方向，依照實際空間方位入射，此時Ewald sphere與反晶格相切處為一系列的直條，相當於從電子入射方向看反晶格，此可視為反晶格的側視圖，此稱為直條繞射圖(Streak Pattern)。

本研究所使用之 RHEED 為 Specs RHD-30 配備於 DCA PLD-500 系統(如圖 3-17 所示)。本 RHEED 為 UHV 等級使用之裝置，不建議於真空度低於 1×10^{-6} torr 使用。其操作偏壓範圍為 0~30kV 並具有電子式聚焦及調整電子束方向功能，同時於外部配備磁鐵補償裝置以免電子出射方向受腔體磁性影響。本研究常使用此 RHEED 系統進行臨場(in-situ)磊晶成長前後之表面分析，對於鍍膜磊晶成長研究來說是一大助益。

3-4.4 光致螢光光譜儀(Photoluminescence, PL)

光致螢光光譜分析是研究半導體材料物理特性最常用的方法之一，其所得之光譜中波峰的波長、強度及半高寬等參數，均與樣品的組成、結晶性和缺陷密度有關。經由能量高於樣品能隙的外來光源激發，使得原本在價帶的電子，有機會躍遷到更高能階；因此，在原本的價帶便留下一個電洞，而形成電子-電洞對。這組電子-電洞對，如果以輻射耦合(radioactive recombination)的方式結合，就可以放出一個光子。此外，也可能是以熱能或其他能量的方式放出。對於因輻射耦合而放出的光，因其是由外來光源的激發所形成的，所以通常稱之為「光致螢光」(Photoluminescence)。其原理如下：

當激發光源照射在待測樣品上，利用入射光子能量大於半導體材料之能隙，將電子由價帶(valence band)激發到傳導帶(conduction band)。而在非常短的時間之內，大部分的高階電子(電洞)會藉由釋放聲子或其他過程，蛻化到傳導帶(價電帶)的最低能階，之後再藉由電子電洞對再結合(electron-hole pair recombination)而放出螢光

其躍遷機制如圖 3-18 所示[27]。其放射結合路徑包括：

- (a) 傳導帶電子與價帶電洞再結合躍遷
- (b) 在施子能階(donor level)的電子與價帶電洞再結合躍遷
- (c) 在傳導帶的電子與受子能階(acceptor level)的電洞再結合躍遷
- (d) 藉由中間態間產生不發光之躍遷，此時以聲子散播能量。

本研究所使用的室溫光致螢光光頻譜儀是以波長 325nm 的氬鎘雷射作為激發光源，經透鏡聚焦入射於樣品上，而樣品所輻射出的螢光經由物鏡收光導入分光儀中解析，再將光訊號送進 CCD 增強訊號，並將輸出訊號同時提供到鎖相放大器(lock-in amplifier)使之與光路上的截波器(chopper)同步，以提高訊號對雜訊的比，最後以電腦繪出光譜訊號。其量測設備結構示意圖如圖 3-19[28]。

3-5 参考文献

- [1] H. M. Smith and A. F. Turner," *Vacuum Deposited Thin Films Using a Ruby Laser*" Appl. Opt. **4**, 147 (1965)
- [2]C. Belouet, "*Thin film growth by pulsed laser association deposition technique*", Appl. Surf. Sci., **96-98**, 630 (1996)
- [3] X. Cheng, D. Xu, Z. Song, D. He, Y. Yu, Q. Zhao; D. Shen," *Characterization of gadolinium oxide film by pulse laser deposition*", Appl. Surf. Sci., **256**, 921 (2009)
- [4] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, and M. Kawasaki," *High-mobility electronic transport in ZnO thin films*", Appl. Phys. Lett. **88**, 152106 (2006)
- [5]X. L. Tong, D. S. Jiang, L. Liu, and H. Dai, "*Comparison between GaN thin film grown by femto-second and nanosecond pulsed laser depositions*", J. Vac. Sci. Technol. B **26**, 1398 (2008)
- [6] M.J.J Schmidt,. L. Li," *Wettability analysis of laser deposited Ti:Sapphire*", Appl. Surf. Sci. **208/209**, 651 (2003)
- [7] A. Zocco, A. Perrone, M.F. Vignolo, S. Duhalde, I. Avram, C. Morales, T. Pérez, "*High quality Hastelloy films deposited by XeCl pulsed laser ablation*", Appl. Surf. Sci. **208/209**, 669 (2003)
- [8] R. Cristescu, G. Socol, I.N. Mihailescu, M. Popescu, F. Sava, E. Ion, C.O. Morosanu, I. Stamatina, "*New results in pulsed laser deposition of*

poly-methyl-methacrylate thin films”, Appl. Surf. Sci. **208/209**, 645 (2003)

[9] Y. Tsuboi, M. Goto, and A. Itaya, “*Pulsed laser deposition of silk protein: Effect of photosensitized-ablation on the secondary structure in thin deposited films*” J. Appl. Phys. **89**, 7917 (2001)

[10] J. Ohta, H. Fujioka, S. Ito, and M. Oshima, “*Growth temperature dependence of structural properties of AlN films grown on (Mn, Zn)Fe₂O₄ substrates*”, Thin Solid Films **435**, 218 (2003)

[11] S. Ito, H. Fujioka, J. Ohta, A. Sasaki, J. Liu, M. Yoshimoto, and M. Oshima, “*Low-temperature growth of AlN on nearly lattice-matched MnO substrates*”, Appl. Surf. Sci. **216**, 508 (2002)

[12] J. Ohta, H. Fujioka, H. Takahashi, and M. Oshima,” *Characterization of hetero-interfaces between group III nitrides formed by PLD and various substrates*”, Appl. Surf. Sci. **190**, 352 (2002)

[13] V. Craciun, D. Craciun, M.C. Bunescu, R. Dabu, and I.W. Boyd,” *Studies of target materials and wavelength for laser ablation-deposition of Ti:sapphire*”, Appl. Surf. Sci., **109/110**, 354 (1997)

[14] V. Craciun, D. Craciun, M.C. Bunescu, R. Dabu, and I.W. Boyd,””, J. Phys. D: Appl. Phys. **32**, 1306 (1999)

[15] A. Ohtomo and A. Tsukazaki, “*Pulsed laser deposition of thin films and superlattices based on ZnO*”, Semicond. Sci. Technol., **20**, S1(2005)

- [16] K. Ellmer, A. Klein, B. Rech, "Transparent Conductive Zinc Oxide", Springer Series in Materials Science **104**, 308 (2008)
- [17] E.M. Kaidashev, M. Lorenz, H. von Wenckstern, A. Rahm, H.C. Semmelhack, K.H. Han, G. Benndorf, C. Bundesmann, H. Hochmuth, and M. Grundmann, "High electron mobility of epitaxial ZnO thin films on c-plane sapphire grown by multistep pulsed-laser deposition", Appl. Phys. Lett., **82**, 3901(2003)
- [18] H. Kim, A. Piqu'e, J.S. Horwitz, H. Murata, Z.H. Kafafi, C.M. Gilmore, D.B. Chrisey, "Effect of aluminum doping on zinc oxide thin films grown by pulsed laser deposition for organic light-emitting devices", Thin Solid films, **377/378**, 798 (2000)
- [19] K. Rode, A. Anane, R. Mattana, J.-P. Contour, O. Durand, and R. LeBourgeois, "Magnetic semiconductors based on cobalt substituted ZnO", J. Appl. Phys. **93**, 7676 (2003)
- [20] I. Ohkubo, Y. Matsumoto, A. Ohtomo, T. Ohnishi, A. Tsukazaki, M. Lippmaa, H. Koinuma, M. Kawasaki, "Investigation of ZnO/sapphire interface and formation of ZnO nanocrystalline by laser MBE", Appl. Surf. Sci., **159/160**, 514 (2000)
- [21] K. Tamura, A. Ohtomo, K. Saikusa, Y. Osaka, T. Makino, Y. Segawa, M. Sumiya, S. Fuke, H. Koinuma, M. Kawasaki, "Epitaxial growth of ZnO films on lattice-matched $\text{ScAlMgO}_4(0\ 0\ 0\ 1)$ substrates", J. Cryst. Growth, **214/215**, 59 (2000)

[22] R. D. Vispute, V. Talyansky, S. Choopun, R. P. Sharma, and T. Venkatesan, M. He, X. Tang, J. B. Halpern, M. G. Spencer, Y. X. Li, L. G. Salamanca-Riba, A. A. Iliadis, K. A. Jones, "Heteroepitaxy of ZnO on GaN and its implications for fabrication of hybrid optoelectronic devices", *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 348 (1998)

[23] T. Koida, S. Chichibu, A. Uedono, T. Sota, A. Tsukazaki, M. Kawasaki, "Radiative and nonradiative excitonic transitions in nonpolar (11-20) and polar (000-1) and (0001) ZnO epilayers", *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1079 (2004)

[24] S. Zhou, J. Zhou, T. Huang, S. Li, J. Zou, J. Wang, X. Zhang, X. Li, R. Zhang, "Nonpolar a-plane ZnO films fabricated on (3 0 2)g-LiAlO₂ by pulsed laser deposition", *J. Cryst. Growth.* **303**, 510 (2007)

[25] http://www.pgo-online.com/intl/katalog/curves/quartz_glass_transmission.html from Praezisions Glas & Optik GmbH

[26] I. Hernandez-Calderon, H. Hochst, "New method for the analysis of reflection high-energy electron diffraction: α -Sn(001) and InSb(001) surface", *Phys. Rev. B* **27**, 4961 (1983)

[27] Timothy H. Gfroerer, "Photoluminescence in Analysis of Surfaces and Interfaces", *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2000, pp 9209–9231

[28] 謝嘉民、賴一凡、林永昌、枋志堯, "光激發螢光量測的原理、架構及應用", *奈米通訊* 12卷2期第31頁(中華民國94年)

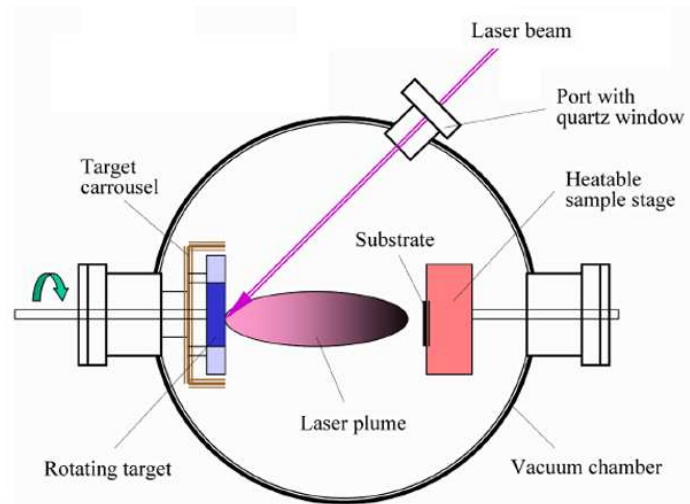


圖 3-1.一般 PLD 系統之腔體結構示意圖

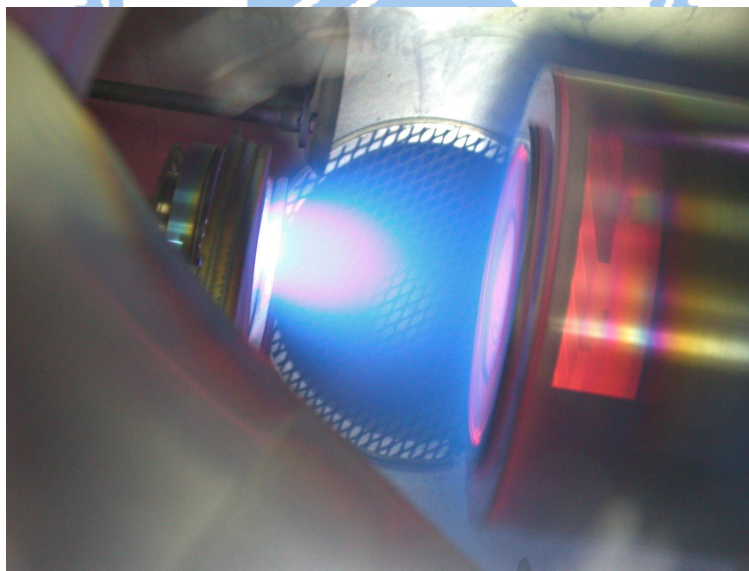


圖 3-2. KrF 雷射轟擊 ZnO 靶材所產生之 plume 影像

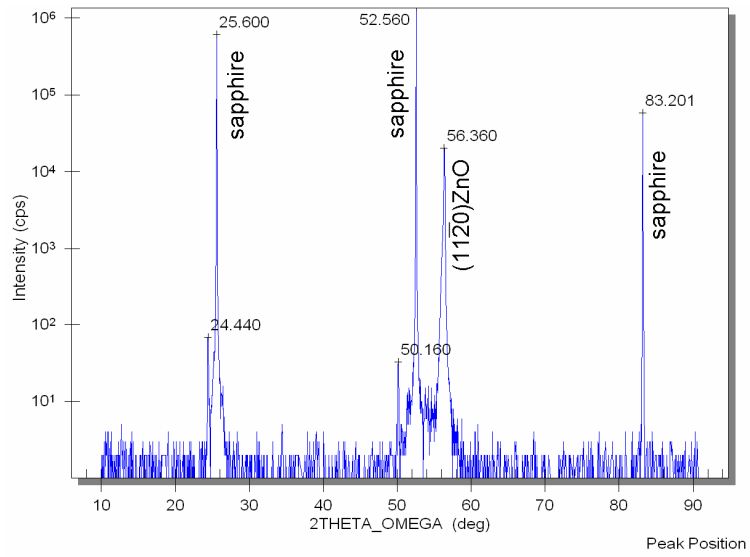


圖 3-3. 於 r-sapphire 成長之 ZnO 其 X-ray θ - 2θ 分析圖

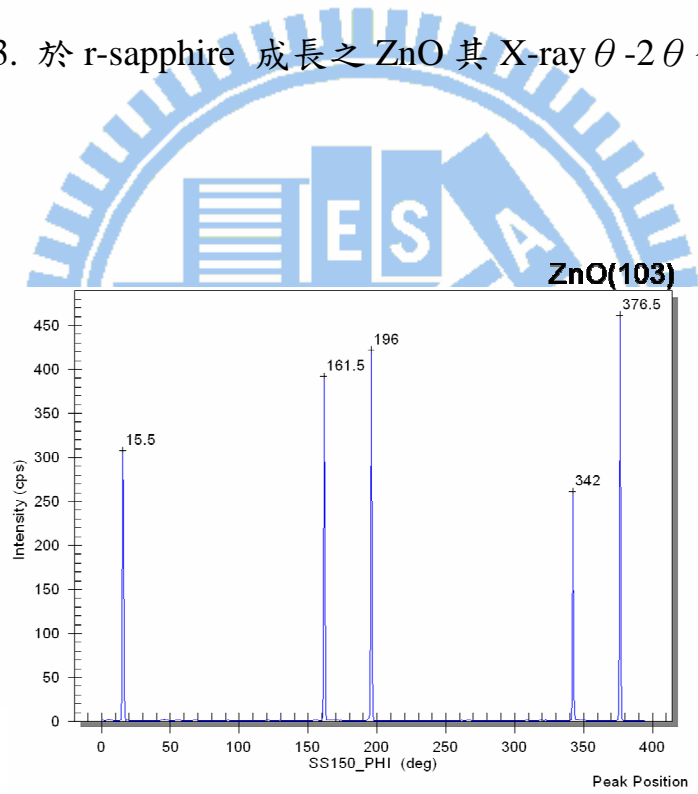


圖 3-4. 於 r-sapphire 成長之 ZnO 其 X-ray ϕ scan 分析圖

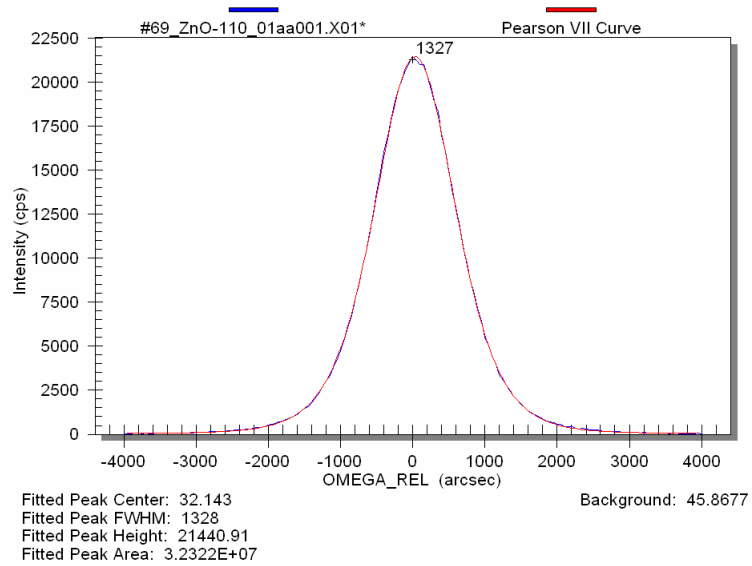


圖 3-5.於 r-sapphire 成長之 ZnO 其 X-ray ω -scan 分析圖

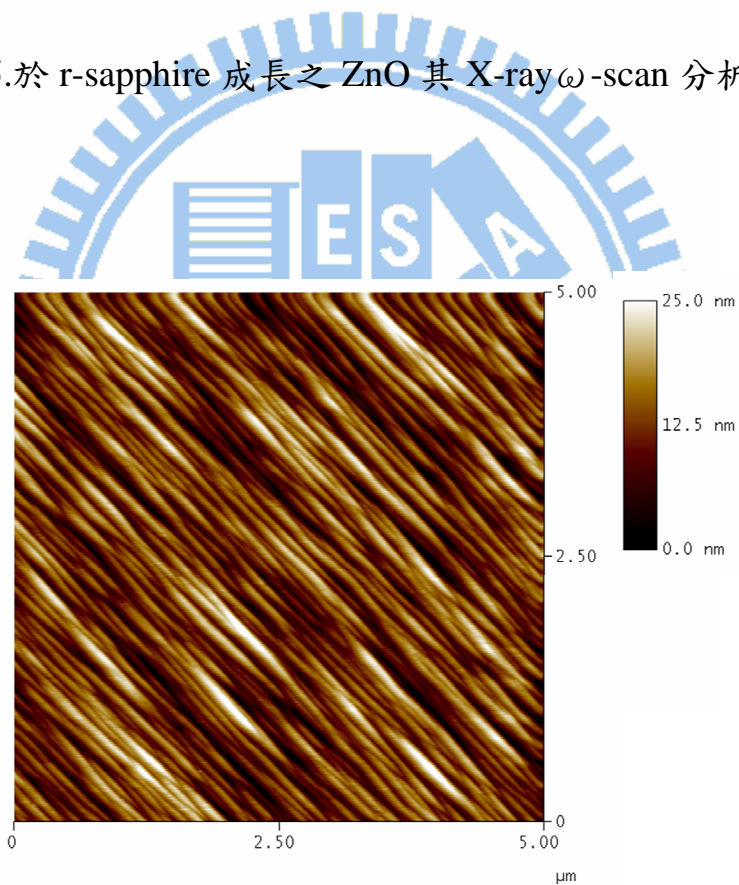


圖 3-6.於 r-sapphire 成長之 ZnO 其表面 AFM 分析影像



圖 3-7.於 r-sapphire 成長之 ZnO 其截面 TEM 影像



圖 3-8.於 r-sapphire 成長之 ZnO 其 TEM 擇區繞射圖

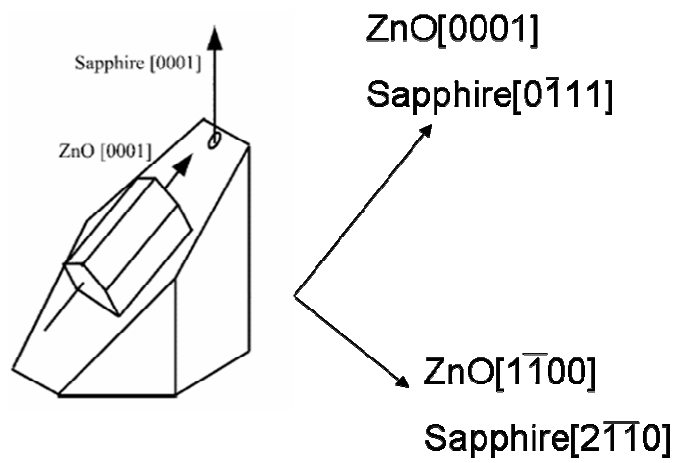


圖 3-9. ZnO 成長於 r-sapphire 之結構示意圖

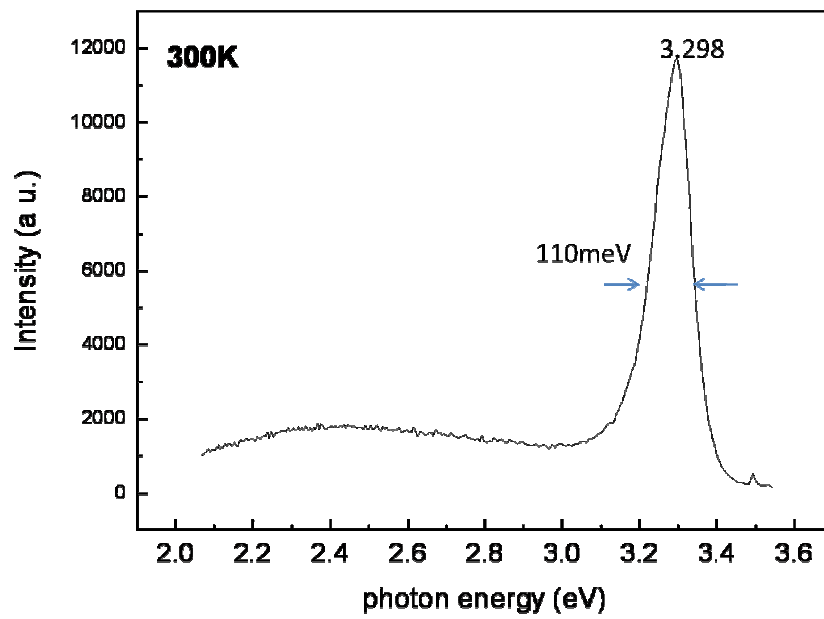


圖 3-10. ZnO 成長於 r-sapphire 之光致螢光光譜分析

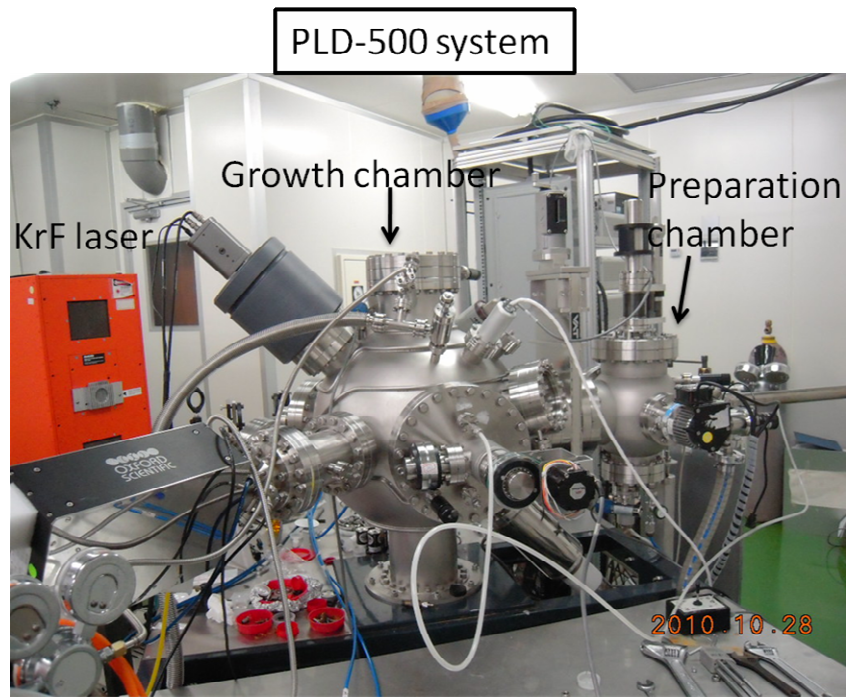


圖 3-11.本研究所使用之 DCA PLD-500 型雷射鍍膜設備。左邊橘紅色物體為 KrF 準分子雷射。

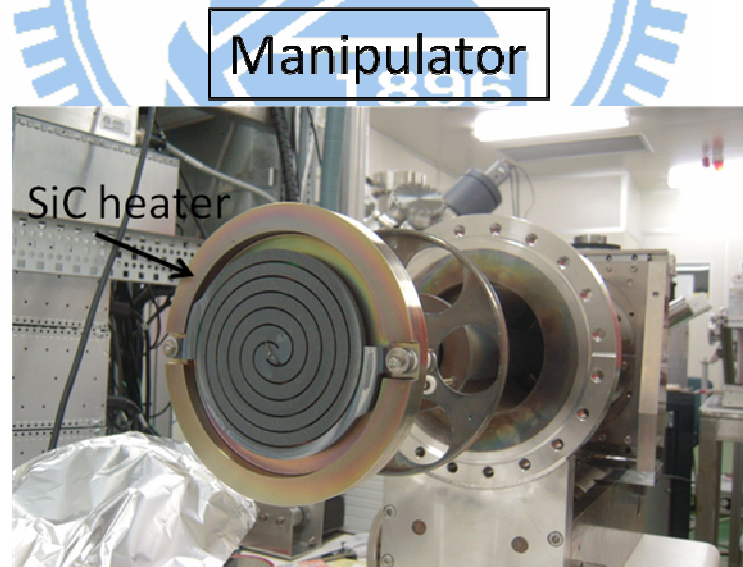


圖 3-12. PLD-500 系統之試片操縱加熱組件

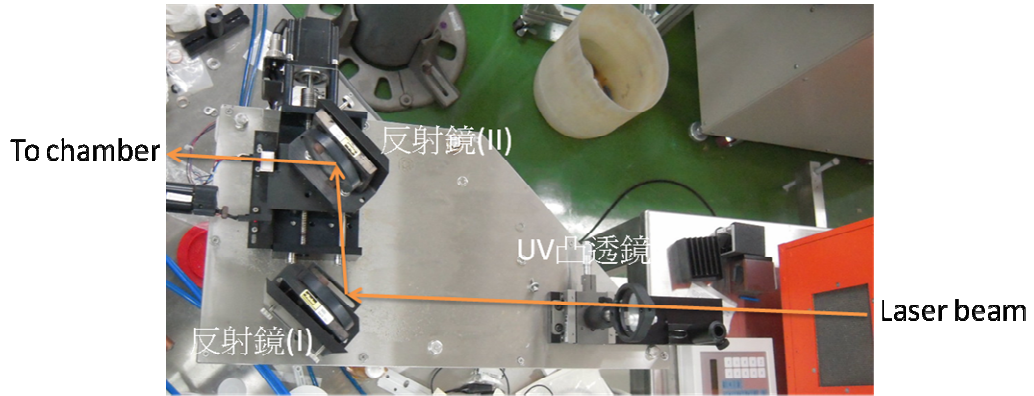


圖 3-13. PLD-500 系統之光學組件

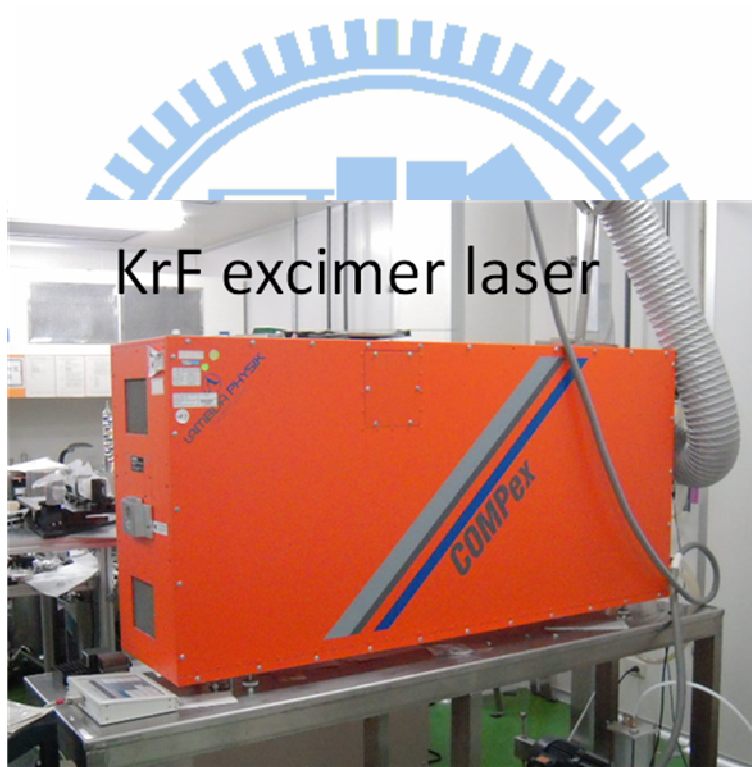


圖 3-14. Lambda Physik COMPex 205KrF 準分子雷射

配備RHEED之PLD系統

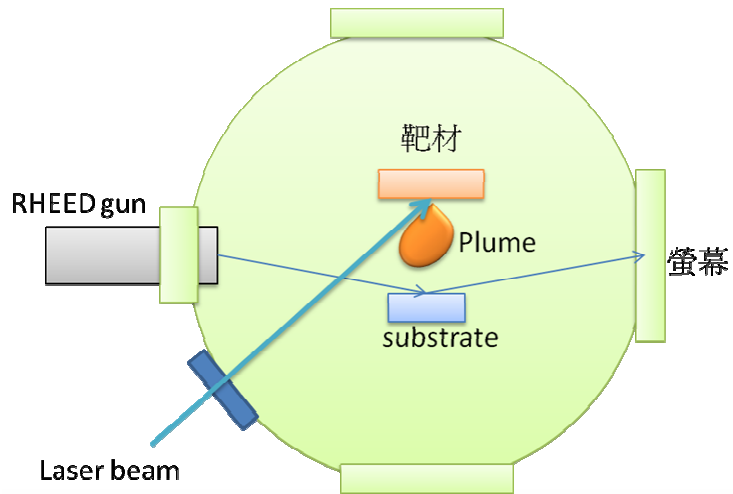


圖 3-15. 配備 RHEED 繞射儀之 PLD 系統示意圖

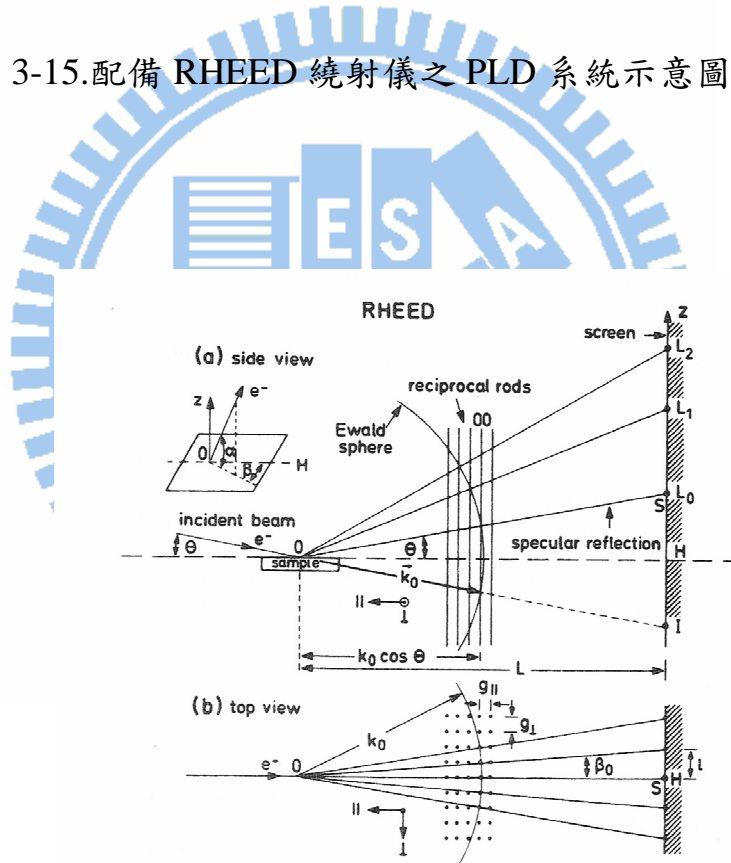


圖 3-16. RHEED 繞射幾何關係。圖中螢幕上對應於 Ewald sphere 之線條為繞射強度最亮的位置。(a)為側視圖；(b)為上視圖。[26]

Specs RHD-30

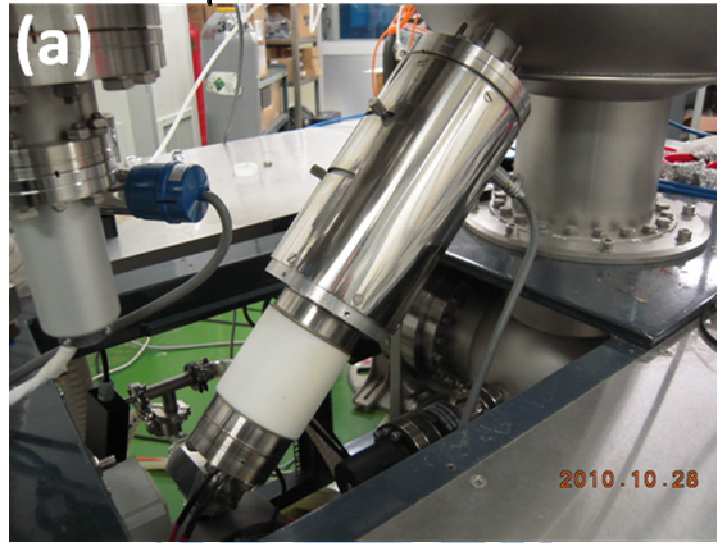


圖 3-17.(a)本研究所使用之 DCA PLD-500 系統所配的 RHEED gun(RHD-30) (b)配合 RHD-30 之電子束控制裝置

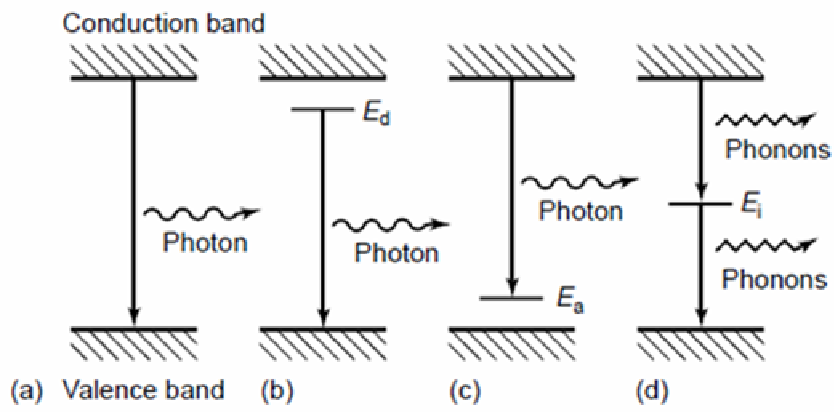


圖 3-18.光致螢光複合之路徑示意圖[27]

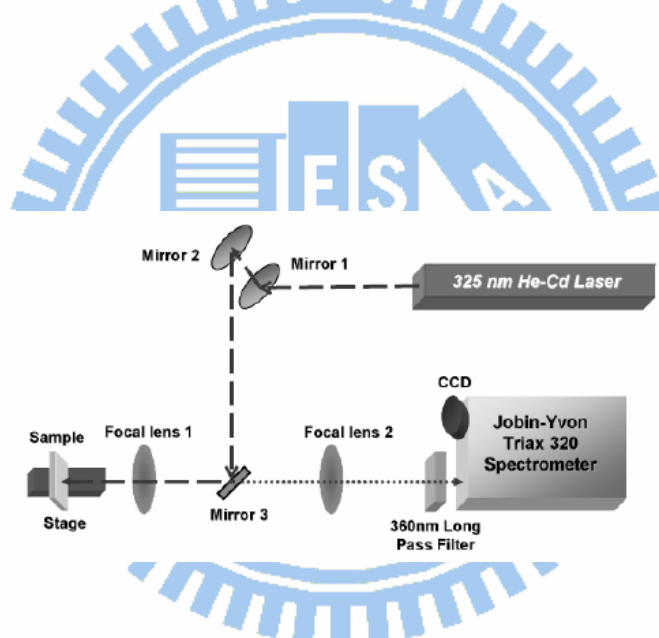


圖 3-19 光致螢光光譜儀裝置示意圖[28]

第四章

非極性 $(11\bar{2}0)$ ZnO 晶面氧化鋅於(001)晶面鋁酸釧單晶

基板之成長

4-1 引言

如第二章所述，以傳統 c-軸成長之氧化鋅，會有因極性產生之內建電場而影響發光二極體之發光效率。因此，成長非極性晶面之氧化鋅是目前開發固態發光元件的重要議題。

本章之研究，主要是採用過去常用於成長高溫超導氧化物薄膜之基板，鋁酸釧單晶(其物理特性已於第二章詳述)，運用其(001)晶面與 a 面氧化鋅之晶格不匹配度(lattice mismatch)非常小之特性，成功成長出 a 面氧化鋅。其晶格不匹配度計算如下：

$$(5.205-5.361)/5.361 = -2.90\% (\parallel C)$$

$$(5.627-5.361)/5.361 = 4.96\% (\perp C)$$

LaAlO₃ (001)晶面與 ZnO a 面之晶格關係，可由其原子排列示意圖得知，如圖 4-1 所示。過去曾有文獻報導採用(001)LaAlO₃ 單晶成長 GaN[1, 2]，但是都只有觀察到 c-軸 GaN 的成長。然而在 ZnO 成長方面則尚無任何文獻報導。由前述之低晶格不匹配度估計，應可成長出非極性 a 面 ZnO。於本章採用脈衝式雷射鍍膜技術，於(001)LaAlO₃ 單晶基板實際驗證成長 a 面 ZnO 之可行性。並就所成長之氧化鋅薄膜其表面、結晶型態及微觀結構做進一步詳細分析。另外，亦針對不同成長溫度之影響作探討。

4-2 實驗步驟

本章實驗所採用之基板為 2 吋直徑厚度為 0.5mm 之(001)面 LaAlO₃ 雙面拋光之單晶片。成長薄膜前先經熱丙酮及異丙醇清洗後，以氮氣吹乾。之後，快速載入真空系統中抽真空，至壓力 $<1 \times 10^{-7}$ torr，即進行真空釋氣，850°C/1hr 後降至成長溫度進行鍍膜磊晶程序。本研究之成長溫度為 150、300、450、750°C 及 850°C 成長一小時；氧分壓條件則維持在 20 mTorr。各樣品成長條件，詳如附表一。針對所成長之薄膜樣品，以 RHEED 來分析其不同成長條件之表面狀況，並以 X 光繞射(XRD) 2 θ 及 ϕ 角掃描分析探討其成長結構。另外，以原子力顯微鏡(AFM)進行樣品表面形貌之掃描分析。接著以橫截面

穿透式電子顯微鏡(TEM)影像以及擇區繞射圖(selected area diffraction pattern, SAD 圖)分析以確定其薄膜 a 面 ZnO 內面(in-plane)成長排列關係。最後以光致螢光光頻譜(PL)分析其材料光學特性。

4-3 結果與討論

4-3.1 薄膜結晶成長

本節針對氧化鋅成長於(001)LaAlO₃ 基板其結晶成長結構進行分析討論。樣品成長溫度條件為 Ts= 750°C。

θ-2θ XRD 分析

為瞭解 ZnO 於 LaAlO₃ (001)面基板其結晶面之成長關係，我們以 Ts = 750°C 之樣品進行 XRD θ-2θ 分析。如圖 4-2 所示，此樣品之繞射訊號主要是源於(11 $\bar{2}$ 0)ZnO，其它如(0001) ZnO 繞射訊號幾乎無法觀察到。此結果顯示，以(001)LaAlO₃ 基板可成功成長出純質 a-面氧化鋅薄膜。這主要是由於(001)LaAlO₃ 基板有熱穩定性佳，且其晶格常數與氧化鋅匹配度高之特性。由此顯示，此基板是有潛力成長非極性 a-面氧化鋅之單晶基板。

φ 角掃瞄之 XRD

為瞭解 a 面氧化鋅與基板之磊晶成長關係，可用 X 光繞射儀之 φ 角掃瞄功能檢視其結晶結構。圖 4-3 為 750°C 成長之 a 面氧化鋅與

(001)LaAlO₃ 基板其 X 光繞射儀之 φ 角掃瞄圖譜。於 0~360° 所測得之 (10 $\bar{1}$ 3)ZnO 及 (202)LAO 繞射峰，均有四組訊號，顯示此 a 面氧化鋅呈現四重對稱(4-fold symmetry)。此與 a 面氧化鋅成長於 r-sapphire 之結果截然不同(二重對稱)。顯然於(001)LaAlO₃ 基板所成長之氧化鋅應有兩組{10 $\bar{1}$ 3}存在(分別以不同圖案標示)，並且此兩組{10 $\bar{1}$ 3}ZnO 之 φ 角差約 90 度。此部份詳細之 φ 掃瞄繞射訊號之角度計算請參閱參考文獻[3]。由以上之量測結果，可推斷出於(001)LaAlO₃ 所成長之 a 面氧化鋅，應有兩種晶域(dual domains)存在。類似雙晶域 ZnO 成長的報導曾由 Bellingeri 等人於 STO 基板上觀察到[4]。

RHEED pattern 分析

為瞭解氧化鋅成長於(001)LaAlO₃ 基板上其表面結晶狀況，採用 15 kV 電子束之反射式高能電子繞射分析(RHEED)。圖 4-4 為電子束由約 3° 入射角對應不同之晶片入射 φ 角，所得之 RHEED patterns。圖中不同之入射 φ 角是以鋁酸鋁晶片軸向為參考標記。圖 4-4(a)及圖 4-4(c)其電子束入射角分別為 [110]_{LAO} 及 [$\bar{1}$ 10]_{LAO}，圖 4-4(b)則其電子束入射方向為 [010]_{LAO}。仔細觀察圖 4-4(a)及圖 4-4(c)可發現兩者是同類圖形，並且轉動晶片一圈(0~360°)，確定會有四組重複圖案呈現，即四重對稱。此結果與一般於 r-sapphire 所成長之 a 面氧化鋅為二重對稱，截然不同。此外，沿著 [110]_{LAO} 入射電子所觀察到之 RHEED

pattern(圖 4-4(a))其線條複雜，並非單純為 c 軸氧化鋅之繞射訊號。經比對 c 及 m 軸之繞射圖，此 RHEED 圖案應為 c 及 m 軸向(zone axis)兩組繞射圖形共存之結果。顯示此氧化鋅雖以 a 軸成長，因基板為立方結構，其表面原子排列為四方對稱之故，使得 a 面氧化鋅兩種晶域成長之機率相同，導致 c 軸及 m 軸 ZnO 同時共存成長。相關之氧化鋅成長於(001)LaAlO₃ 其 RHEED patterns 說明示意圖詳如圖 4-5(b)。

4-3.2 微結構分析

AFM 分析

為研究於 LaAlO₃ (001)基板成長 ZnO 之表面形貌，我們採用原子力顯微鏡，以 tapping mode 進行分析。所得之表面原子力顯微圖像(5x5 μ m)。如圖 4-6(a)所示。ZnO 試片表面形貌呈交錯 L 形成長，這與氧化鋅於 r-sapphire 上以單晶域成長所呈現之條線狀不同。這可能是因基板表面結構為方形對稱之故，導致 a-面氧化鋅沿著兩個軸向對稱成長所造成。其 L-形雙臂 ZnO 成長之軸向，經平面式(plan-view)高解析暗視野(Dark Field) TEM 影像分析可確定與兩組 c 軸之夾角約呈 45 度(如圖 4-7 所示)[5]。圖 4-6(b)為圖 4-6(a)內框線區之放大圖。如標示 L 形之雙臂與 c 軸夾角約呈 45 度。另外，測其表面粗糙度之

均方根值(RMS)約為 3.5nm(並未在此圖示)，顯示此成長條件並未優化。

TEM 微觀結構分析

圖 4-8 為 ZnO/(001)LaAlO₃ 樣品之橫截面 TEM 分析。圖 4-8(a) 為電子束沿著 $\langle 110 \rangle_{\text{LAO}}$ 方向所得之明視野(Bright Field)TEM 影像。圖中可看出不同晶粒之明顯對比，並且在氧化鋅與 LaAlO₃ 基板間之界面明確並無中間層存在。圖 4-8(b)為此試片沿 $[110]_{\text{LAO}}$ zone axis 之擇區繞射圖。仔細分析此圖，可看出此氧化鋅具有 m 軸與 c 軸共存成長之現象。其 m 軸與 c 軸繞射點分別以實線長方形及虛線六邊形標示之。此結果所呈現之雙晶域成長現象可與先前 RHEED 及 AFM 分析之推論相呼應。更進一步，以高解析截面 TEM 影像分析(如圖 4-8(c))，可明顯看出在 LaAlO₃ 基板與氧化鋅之界面近乎呈原子級之平整，並無明顯之界面層存在，顯示對成長氧化鋅而言 LaAlO₃ 是不錯之基板材料；而圖 4-8(c)可清楚觀察到氧化鋅之 m 軸與 c 軸晶粒共存之現象，且晶粒間之界面是連續的。另外圖 4-8(c)之小圖為 TEM 對應區之快速傅利葉轉換(Fast Fourier Transform, FFT)繞射圖，由此更確定相鄰之晶粒分別有 m 軸與 c 軸之繞射訊號。因此，由以上之分析可證明於 LaAlO₃ 基板所成長之 a 面氧化鋅，為雙晶域成長且相

互垂直之結構。而 ZnO 薄膜與 LaAlO₃ in-plane 之晶向排列關係為：
[0001]_{ZnO} // [1 $\bar{1}$ 0]_{LAO} 以及 [1 $\bar{1}$ 00]_{ZnO} // [1 $\bar{1}$ 0]_{LAO}。由以上分析可歸納
其成長模式如圖 4-9 示意圖所示。

PL 發光特性分析

為分析探討於(001)LaAlO₃ 基板所成長之氧化鋅薄膜其光學性質，我們以光致螢光光頻譜儀(PL)於室溫下測量其發光特性。如圖 4-10 所示，可明顯觀察到於 3.30eV 有一強度高之能帶邊緣放射訊號 (Near Band edge Emission, NBE)存在，並且無明確之綠光放射訊號。一般於 r-sapphire 基板成長之 a 面氧化鋅，因晶格不匹配度高而有高密度之缺陷，無可避免有明顯之綠光放射訊號。由此 PL 量測顯示，我們所採用之(001)LaAlO₃ 基板因與 a 面氧化鋅之晶格不匹配度低而有較佳之光學性質。同時圖 4-9 之能帶邊緣放射訊號其半高寬(FWHM)約為 112 meV，與於 r 面藍寶石基板成長之 a 面氧化鋅之結果相近 [6]。由此 PL 分析說明，於(001)LaAlO₃ 基板成長之 a 面氧化鋅，雖有相互垂直的兩個晶域共存成長而增加了許多晶界(boundaries)，但似乎並不因此增加缺陷密度，而影響深能態 (deep level states) 之躍遷性質。

4-3.3 成長溫度效應

脈衝式雷射鍍膜法之優點在於，因紫外光雷射所提供之高能量易於被 ZnO 靶材吸收，故具有可於較低溫度進行磊晶成長之潛力。為研究於不同溫度成長非極性氧化鋅，分別設定成長溫度條件為 150、300、450、750 及 850°C 等 5 個不同溫度。同時為瞭解所成長之試片其結晶面，亦採用 XRD θ -2 θ 及 RHEED 分析。

θ -2 θ XRD 分析

圖 4-11 為在(001)LaAlO₃ 基板上，不同成長溫度之氧化鋅其 XRD θ -2 θ 繞射圖。如圖所示，除 150°C 及 850°C 樣品外，其餘 300~750°C 成長之樣品均呈現 a-軸之氧化鋅，而 c-軸之氧化鋅的訊號幾乎無法偵測到。可明顯看出，150°C 成長之樣品則呈現 c 軸與 a 軸氧化鋅繞射訊號共存，且 c 軸氧化鋅較強之現象。而 $T_s = 850^\circ\text{C}$ 樣品雖然有較高之(11 $\bar{2}$ 0)ZnO 繞射訊號，但仍然有些許 c-軸之氧化鋅存在。這可能是因為高溫狀況下，PLD 腔體內部釋氣(out-gasing)造成之污染所致，或是高溫導致 3D 成長，使得成長晶軸有局部之變異。另外，有文獻報導過，基板溫度若大於 250°C，則 LaAlO₃ (001)面基板表面原子是由鏷-氧(La-O)構成；而溫度低於 150°C，則基板表面是由鋁-氧(Al-O) 構成[7]。如圖 2-10 所示，這兩種表面排列之氧與氧(O-O)鍵間距分別為 2.68 Å (Al-O)、5.36Å (La-O)。如此，a 面氧化鋅因其晶格常數使然，鋁酸鏷表面原子是以鏷-氧(La-O)排列者(晶格不匹配度 3~5%)，較易

成長出 a 面氧化鋅。這也就是當基板成長溫度於 300~750°C，均可成長出純相 a 面氧化鋅之主要因素。若當成長溫度為 150°C 時，此時基板表面為鋁-氧(Al-O)排列，氧與氧鍵間距較小，因此較易形成平衡面(c 面)氧化鋅成長。另外，分析 $T_s = 750^\circ\text{C}$ 成長之樣品其 ω 掃瞄之 X 光 rocking curve (如圖 4-12)，其半高寬約為 0.48° ，且其平行 C 軸與垂直 C 軸方向之半高寬，均無明顯差異。而在 r-sapphire 上所成長之 GaN 因為薄膜有非等向應力存在，隨著 X-ray 入射方向則有明顯不同之半高寬 [8]。此結果顯示，於(001)LaAlO₃ 基板成長之 a 面氧化鋅，因有交錯之晶域共存而在應力方面形成較等向 (isotropic) 之性質。

RHEED 繞射圖分析

圖 4-13 為氧化鋅於不同溫度下成長後，其室溫下沿著 $[110]_{\text{LAO}}$ 之 RHEED 繞射圖。如圖所示，其中 $T_s = 150^\circ\text{C}$ 之 RHEED 繞射圖呈現弧狀交錯線條，表示此樣品是為多晶(poly crystalline)成長，此與 X 光 θ -2 θ 繞射圖譜顯示之 c 軸與 a 軸混合共存之結果相呼應。另外 $T_s = 300\sim 850^\circ\text{C}$ 之 RHEED 圖其繞射點，由較短的線段隨著成長溫度增高呈現逐漸拉長為線條狀之趨勢。其中 $T_s=850^\circ\text{C}$ 之試片有最佳之 RHEED pattern 呈現。表示溫度愈高所成長之薄膜其結晶品質愈佳，此可由 XRD 之 rocking curve(XRC)之隨溫度變化之半高寬(FWHM)數據得到印證，如圖 4-14 所示。

4-4 結論

1. 以 XRD 分析成長於 LaAlO_3 (001)面基板之氧化鋅，確認其可成長出純質 a 面氧化鋅。由 XRD φ 角掃描、RHEED、AFM 明顯得觀察到，氧化鋅以兩種晶域相互垂直而共存成長。在平行於 $[110]_{\text{LAO}}$ 方向同時有 m 軸及 c 軸氧化鋅成長。TEM SAD 分析可確定其成長方向為 $[0001]_{\text{ZnO}} // [1\bar{1}0]_{\text{LAO}}$ 以及 $[1\bar{1}00]_{\text{ZnO}} // [1\bar{1}0]_{\text{LAO}}$ 。另外 PL 分析亦呈現強度高之能帶邊緣放射訊號(band edge emission)於 3.30 eV。

2. 在成長溫度效應方面，發現 $T_s = 300\sim 750^\circ\text{C}$ 溫度範圍內可得純相之 a 面氧化鋅。而 $T_s = 150^\circ\text{C}$ 條件則明顯形成 c 面與 a 面共存之多晶型態。這主要是(001) LaAlO_3 基板溫度若大於 250°C ，基板表面原子結構由 Al-O 轉變成 La-O 所致。溫度愈高其 a 面 ZnO XRC 之 FWHM 愈低，但是 $T_s = 850^\circ\text{C}$ 條件成長，雖然 FWHM 有最低之 0.45° ，但仍然有些許 c-軸之氧化鋅存在。

經由以上之分析，(001) LaAlO_3 基板由於具備溫度穩定性佳且其晶格常數與氧化鋅匹配度高之特性，是有潛力成長非極性 a-面氧化鋅之單晶基板。

4-5 參考文獻

- [1] J. Ju Lee, K.Y. Kang, Y.S. Park, C.S. Yang, H.S. Kim, K.H. Kim, T.W. Kang, S.H. Park, and J.Y. Lee, "Epitaxial growth of GaN on LaAlO₃(100) substrate by RF plasma associated MBE", Jpn. J. Appl. Phys. 38, 6487 (1999).
- [2] J.J. Lee, Y.S. Park, C.S. Yang, H.S. Kim, K.H. Kim, K.Y. Kang, T.W. Kang, S.H. Park, and J.Y. Lee, "MBE growth of wurtzite GaN on LaAlO₃(1 0 0) substrate", J. Crystal Growth 213, 33 (2000).
- [3] Jr-Sheng Tian, Mei-Hui Liang, Yen-Teng Ho, Yuan-An Liu, Li Chang, "Growth of a-plane ZnO thin films on LaAlO₃(1 0 0) substrate by metal-organic chemical vapor deposition", J. Crystal Growth 310, 777 (2008)
- [4] E. Bellingeri, D. Marr'e, I. Pallecchi, L. Pellegrino, G. Canu, and A. S.Siri, Thin Solid Films 486, 186 (2005)
- [5] Wei-Lin Wang , Chun-Yen Peng , Yen-Teng Ho , Li Chang , "Microstructure of a-plane ZnO grown on LaAlO₃ (001)", Thin Solid Films, 518, 2967 (2010)
- [6] C. R. Gorla, N. W. Emanetoglu, S. Liang, W. E. Mayo, Y. Lu, M. Wraback, and H. Shen, J. Appl. Phys. 85, 2595 (1999)
- [7] P.A.W. van der Heide, J.W. Rabalais, "Photoelectron spectroscopic study of the temperature-dependent termination of the LaAlO₃ (100) surface", Chem. Phys. Lett. 297 ,350 (1998)

[8] T. Paskova, R. Kroeger, S. Figge, D. Hommel, V. Darakchieva, B. Monemar, E. Preble, A. Hanser, N. M. Williams, and M. Tutor, “High-quality bulk a-plane GaN sliced from boules in comparison to heteroepitaxially grown thick films on r-plane sapphire”, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 051914 (2006)

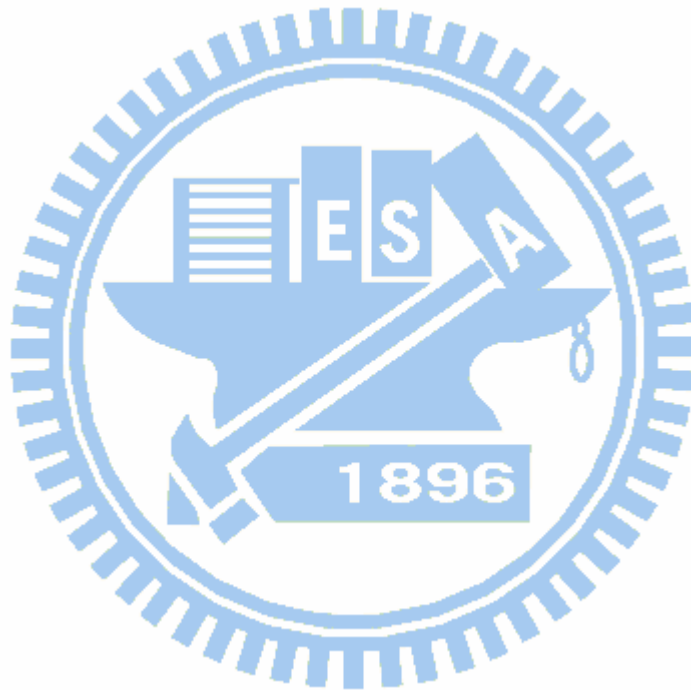
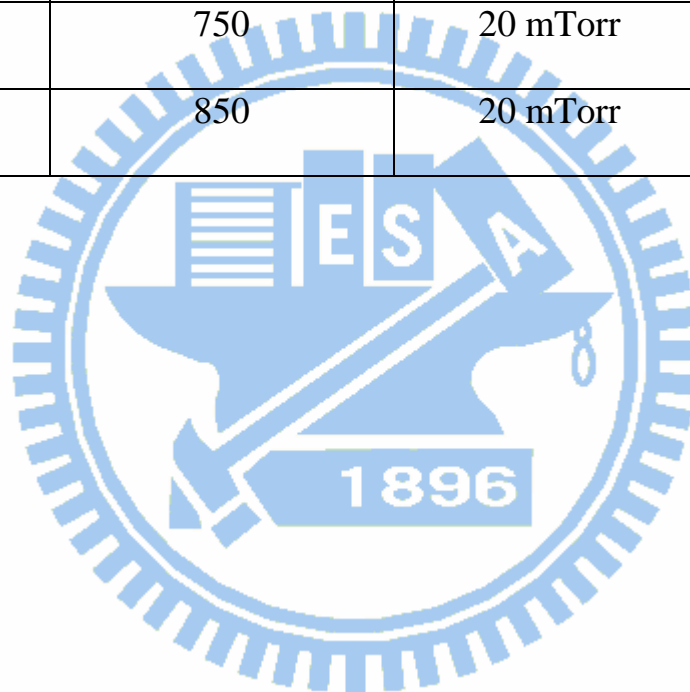


表 4-1、於 LAO(001)基板成長 ZnO 樣品條件

樣品編號	成長溫度(T_s)	氧分壓(P_{O_2})	結晶性
A	150	20 mTorr	poly
B	300	20 mTorr	a-plane
C	450	20 mTorr	a-plane
D	750	20 mTorr	a-plane
E	850	20 mTorr	a-plane



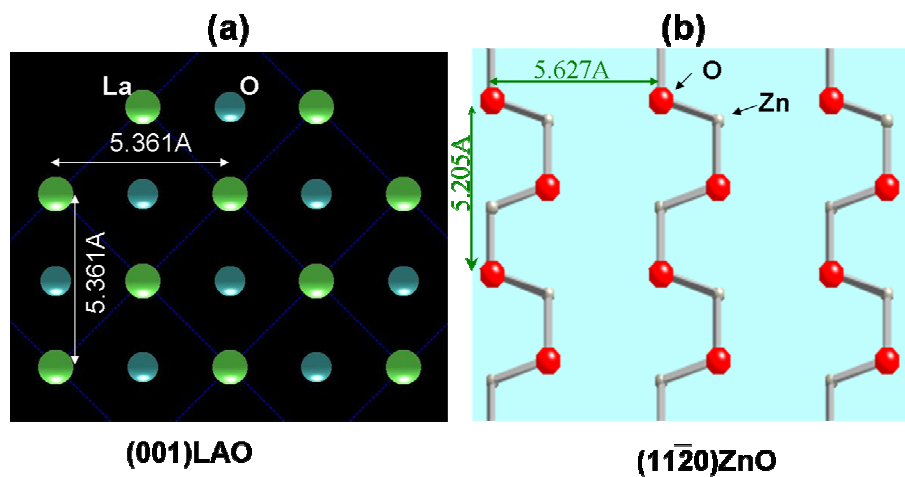


圖 4-1. (001)面鋁酸鏷及 a-面氧化鋅表面之原子排列示意圖

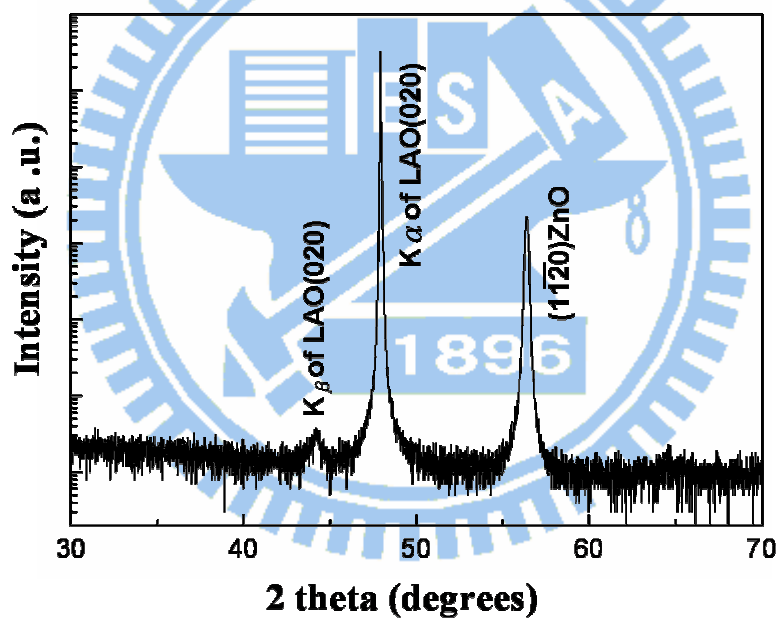


圖 4-2. 以 $T_s = 750^{\circ}\text{C}$ 於 LAO (001) 基板成長之氧化鋅其 XRD θ - 2θ 繞射圖譜。

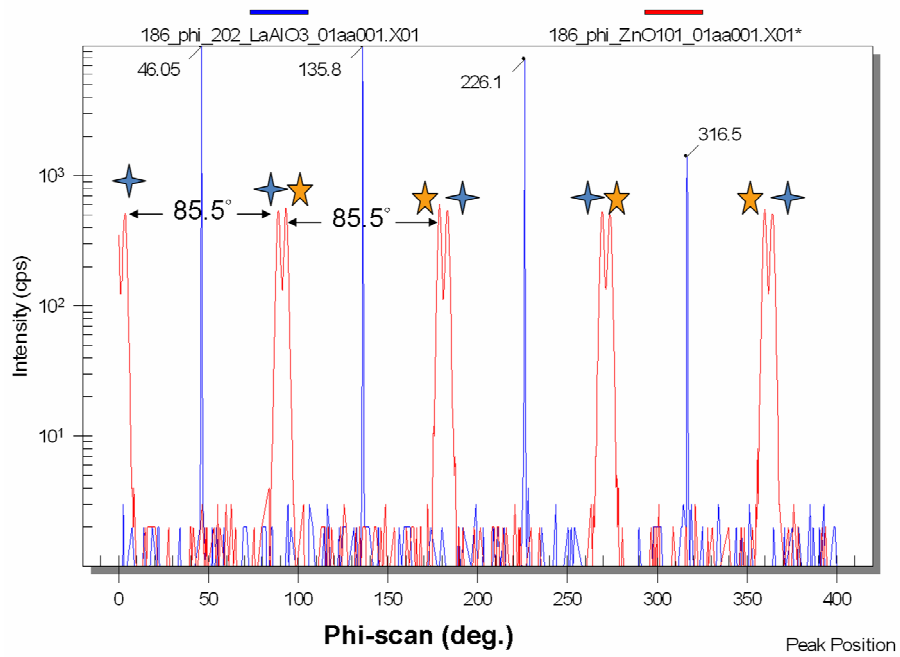


圖 4-3.為 750°C 下於鋁酸鏷(001)基板成長之氧化鋅其 X-光繞射儀之 ϕ 角掃描圖譜。繞射訊號選定 ZnO(10 $\bar{1}$ 3)及 LAO(202)



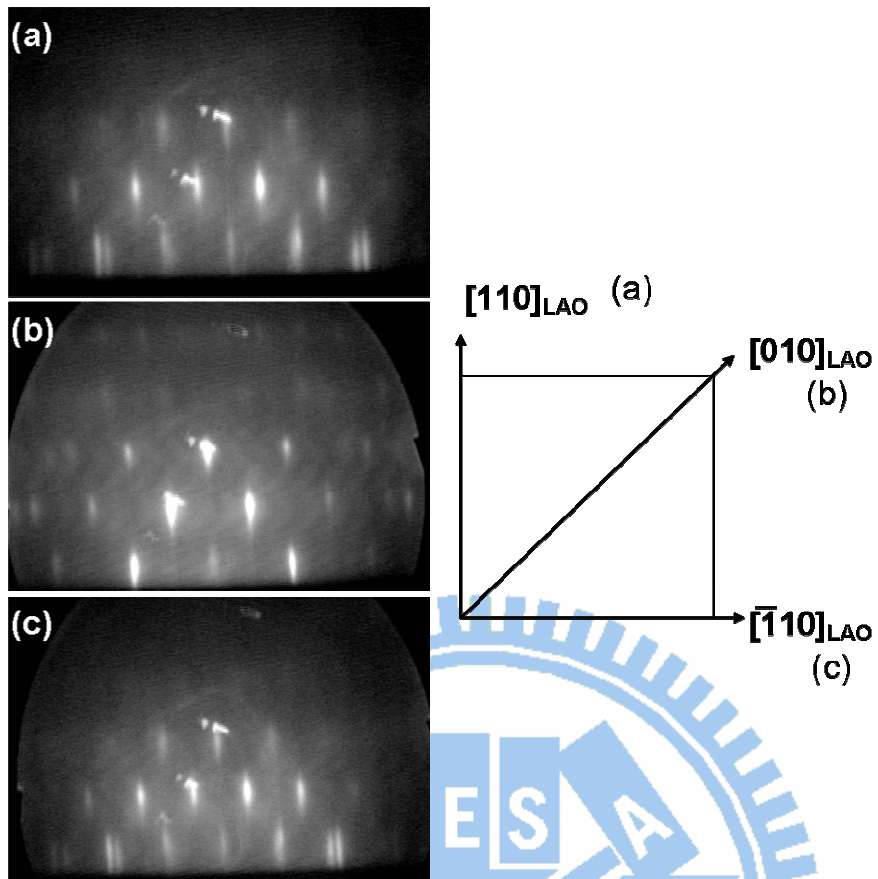


圖 4-4. 氧化鋅成長於鋁酸鋁(001)之 RHEED pattern。其電子束沿著 (a) $[110]_{\text{LAO}}$ ，(b) $[010]_{\text{LAO}}$ ，(c) $[\bar{1}10]_{\text{LAO}}$ 方向入射。

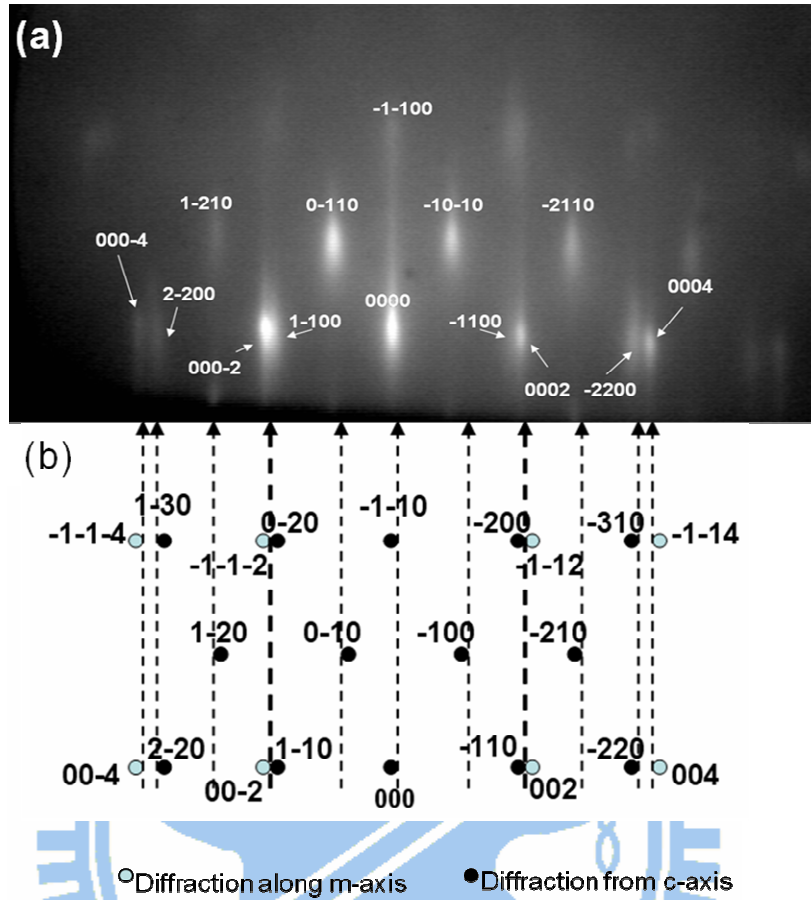


圖 4-5.(a)氧化鋅成長於鋁酸鋁(001)之 RHEED pattern。(b)繞射說明示意圖。顯示氧化鋅之 c 及 m 軸繞射點共存。

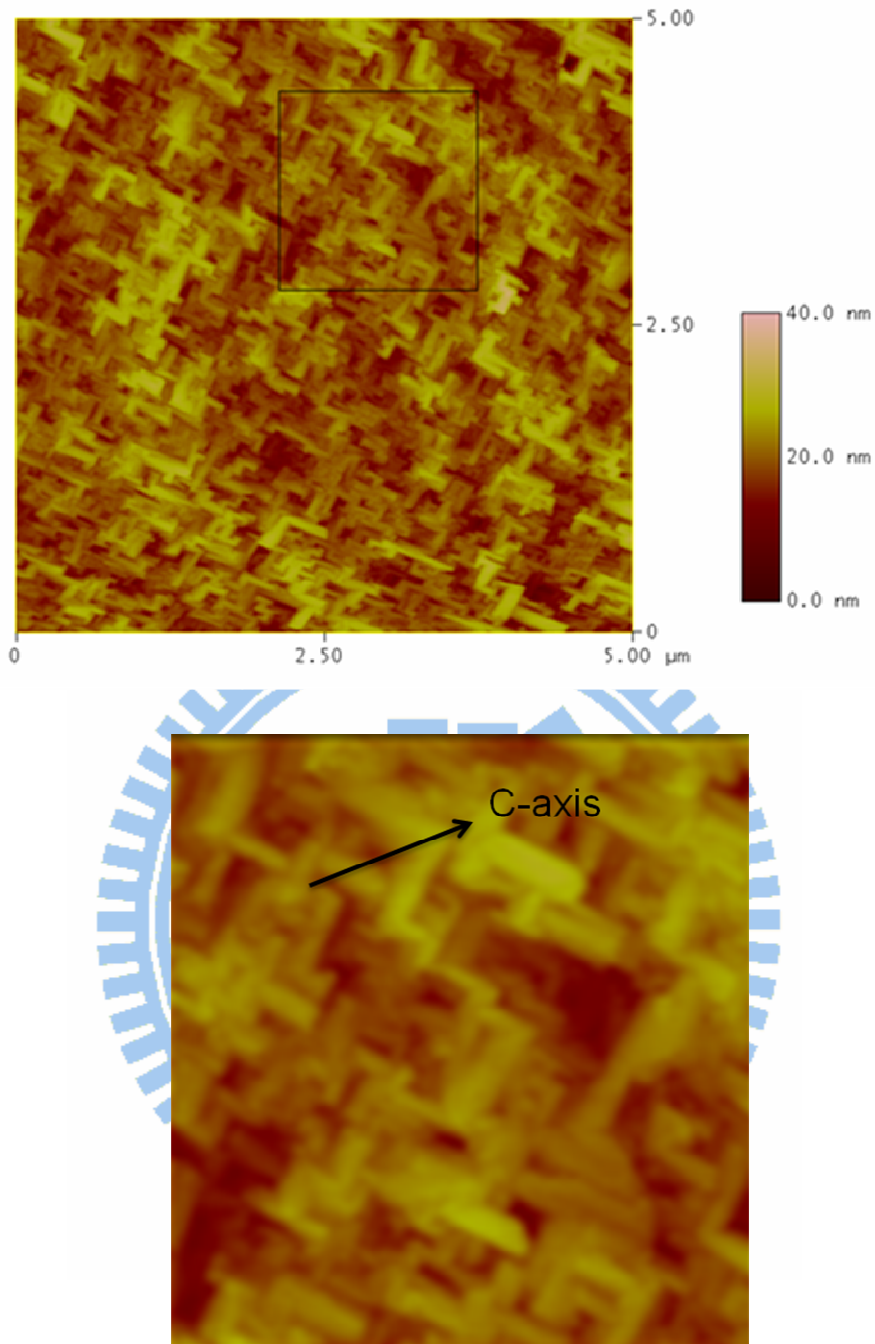


圖 4-6.(a)為氧化鋅成長於鋁酸鋁(001)基板之 AFM 影像。其表面粗糙度之均方根值(RMS)約為 3.5nm。此樣品之成長條件並未經最佳化。(b)為圖(a)框線區之放大圖，如標示 L 形之雙臂 c 軸氧化鋅夾角約 45 度。

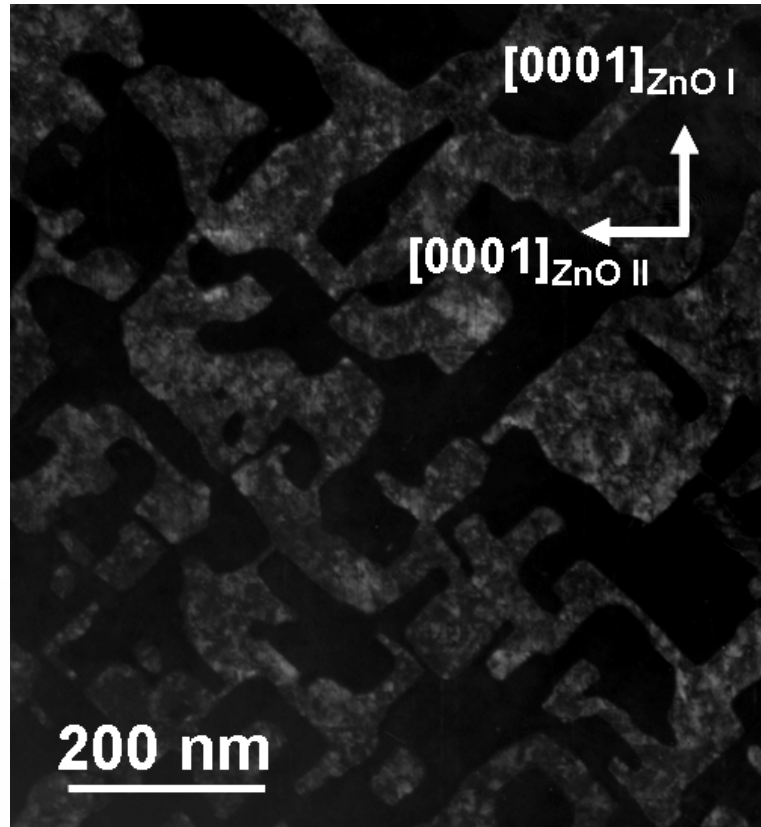
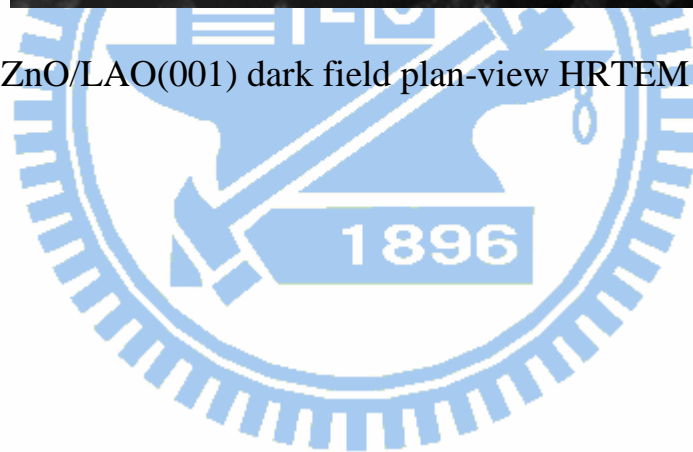


圖 4-7. ZnO/LAO(001) dark field plan-view HRTEM 影像[6]



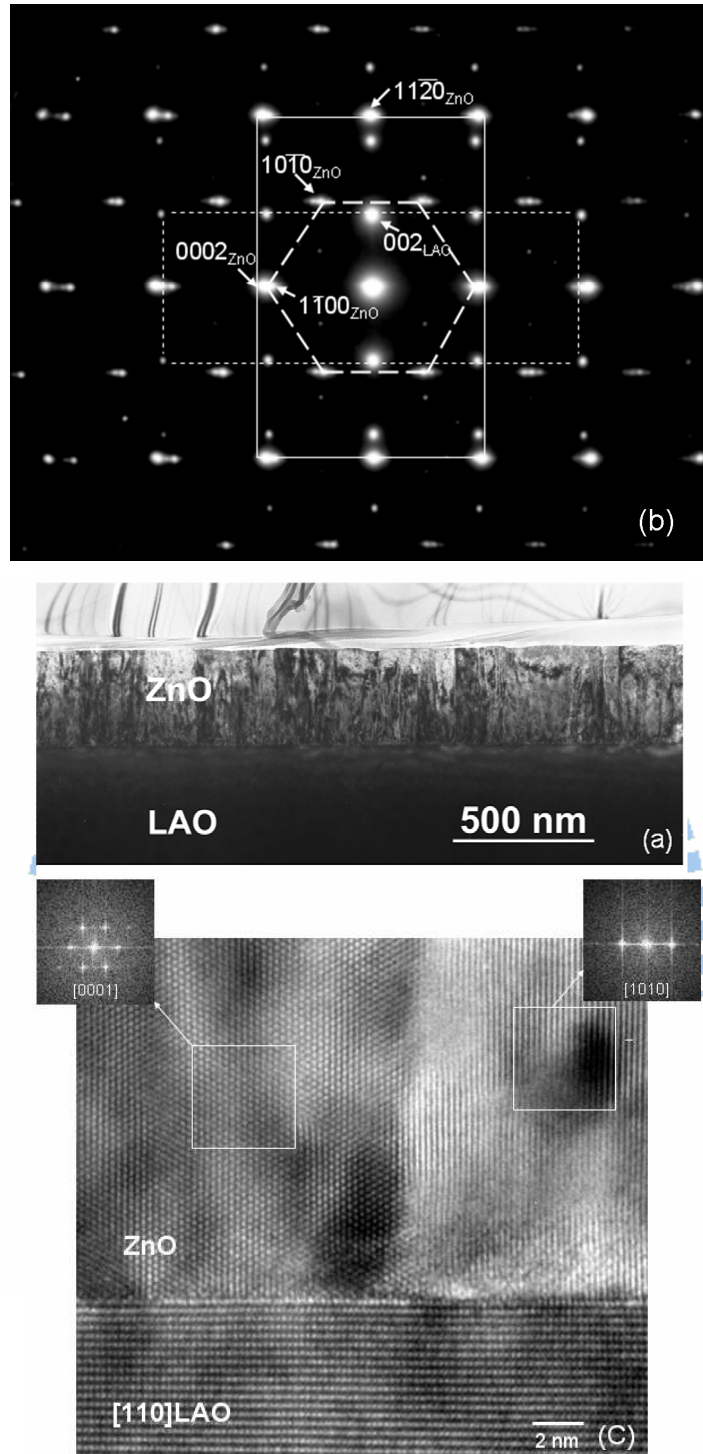


圖 4-8. 橫截面 TEM 分析。(a) BF 影像，(b) 薄膜與基板之選區繞射圖，
(c) 薄膜與基板界面區域之截面 HRTEM 影像。

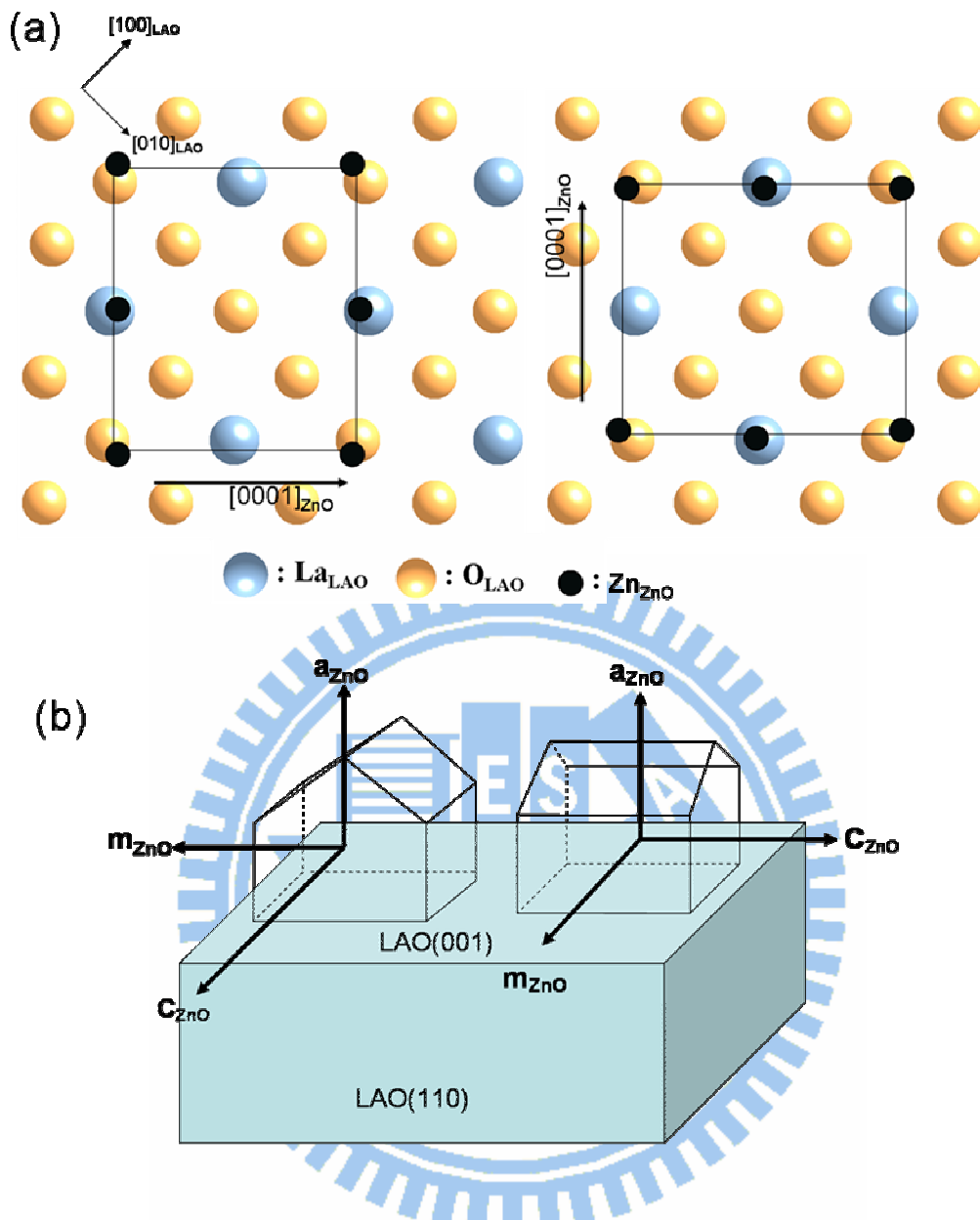


圖 4-9 於(001)LaAlO₃ 基板成長 a-plane ZnO 之雙晶域結構關係；(a)

為原子排隊之上視圖(b)成長模式示意圖

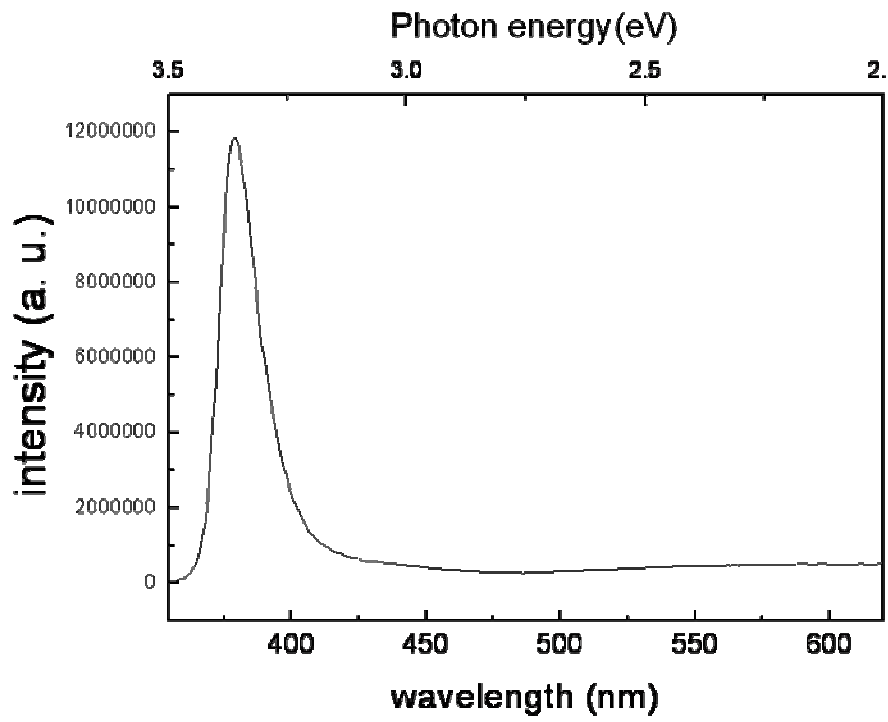


圖 4-10.於 $T_s = 750^\circ\text{C}$ 成長之 ZnO/(001)LAO PL 光譜分析



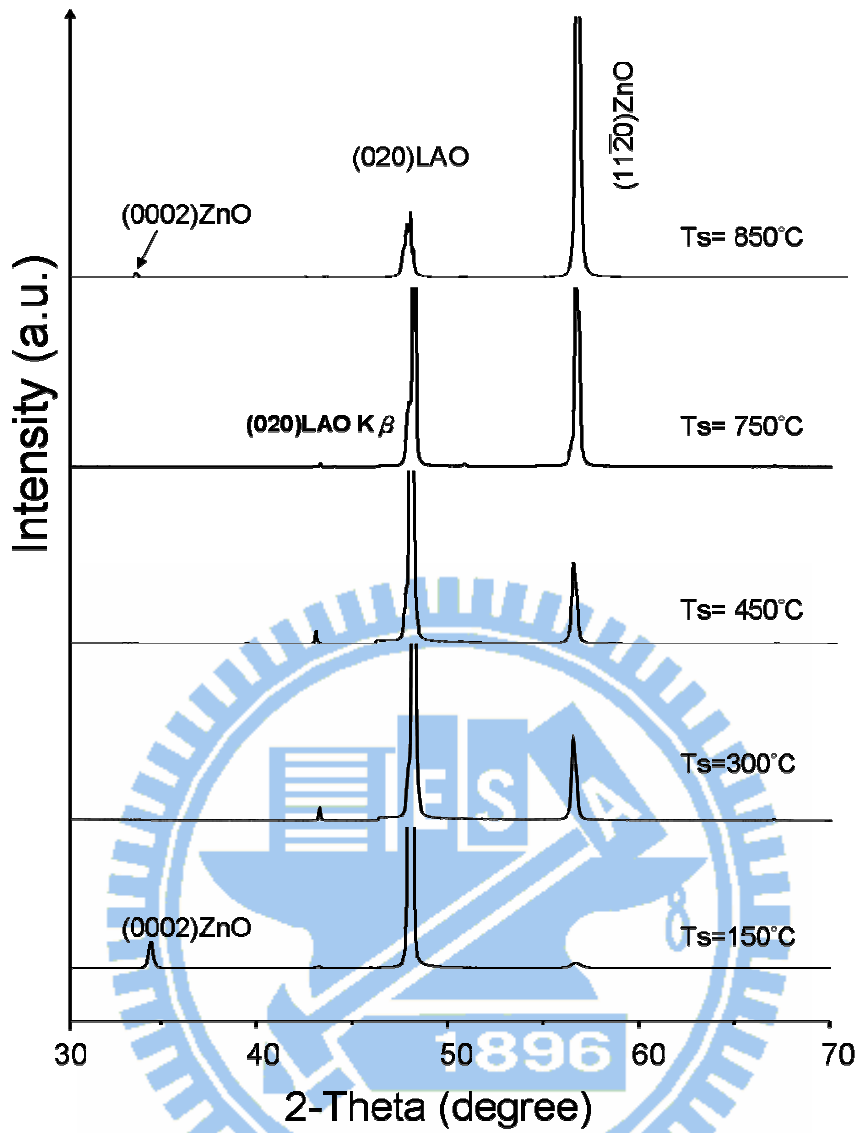


圖 4-11. 氧化鋅成長於(001)面鋁酸鍍基板上其不同成長溫度之 XRD

θ-2θ 圖譜

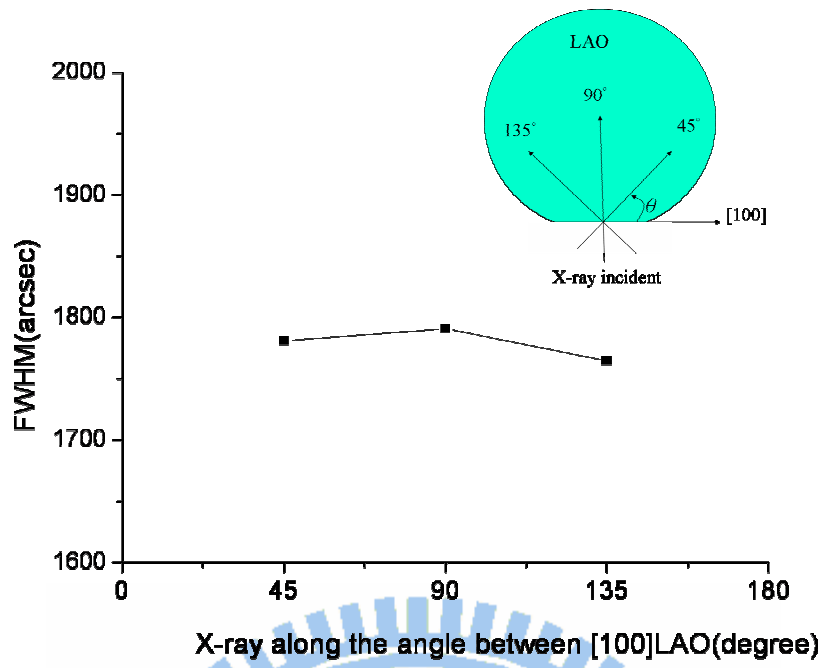
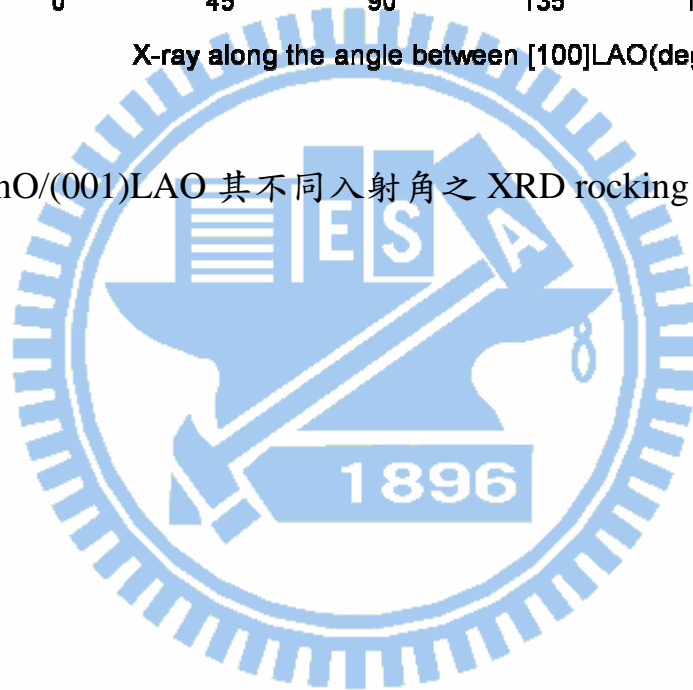


圖 4-12. ZnO/(001)LAO 其不同入射角之 XRD rocking curve 分析



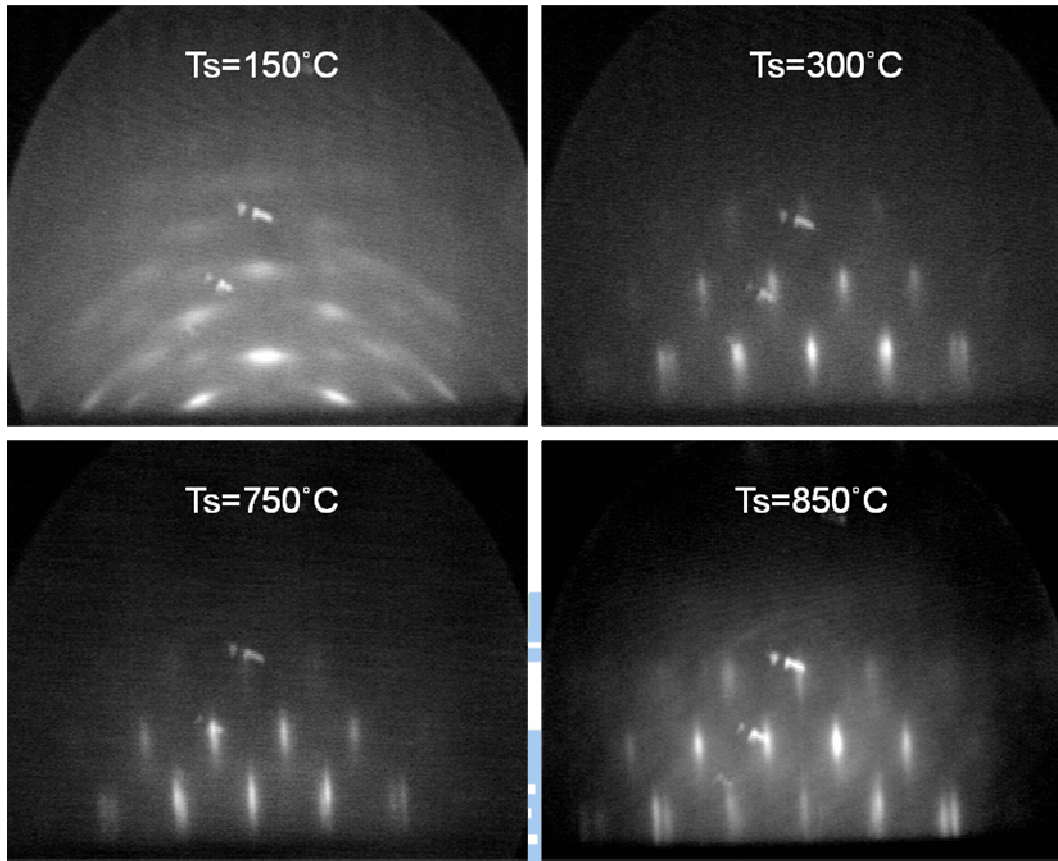


圖 4-13.為氧化鋅於不同成長溫度沿著 $[110]_{\text{LAO}}$ 之 RHEED 繞射圖。



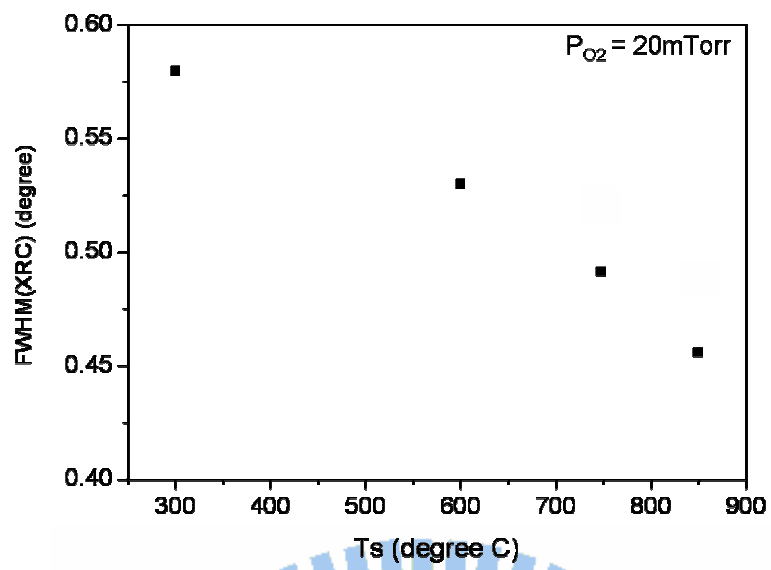


圖 4-14. 不同溫度下成長之氧化鋅其 X-ray rocking curve 之半高寬值



第五章

非極性(13 $\bar{4}$ 0)氧化鋅成長於(114)面鋁酸鋇單晶基板

5-1 引言

近年來，許多研究顯示非極性晶面之氮化鎵量子井元件，可消除材料之自發極性(polarization)，有效克服內鍵電場所導致之量子局限史塔克效應(QCSE)，以提昇發光元件之效率與減低紅移現象[1-2]。因此，關於非極性晶面氧化鋅材料之成長技術之開發，備受矚目。之前於第四章，我們採用(001)面之鋁酸鋇單晶作為基板，進行非極性氧化鋅成長之相關研究。其結果，在 300~750°C 成長溫度範圍可成功成長出純質 a 面氧化鋅。在尚未作條件優化下，此 a 面氧化鋅之結晶品質及 PL 分析顯示，鋁酸鋇單晶基板有潛力優於 r 面藍寶石基板。然而，成長於(001)面鋁酸鋇單晶之氧化鋅，雖然是純質 a 面成長，因基板表面原子排列呈方形對稱之故，使得此 a 面氧化鋅呈現雙晶向之結構(domains structure)成長。類似之現象在 SrTiO₃ 及 (LaSr)(Al,Ta)O₃

(LSAT)基板，曾有相關之研究報導[3-5]。然而，此雙晶向結構成長之氧化鋅薄膜，會增加許多之晶界，這對於電性傳導方面將有一定之影響。因此，欲將鋁酸鋇單晶基板推展至工業應用，克服非極性氧化鋅呈雙晶向結構成長問題，勢在必行。

為解決雙晶向結構問題，我們構想出：若延伸其中一軸之晶格常數，以破壞基板之方形對稱關係。當基板與 a 面氧化鋅對應之兩軸其晶格常數相匹配，就可維持單一方向 a 面氧化鋅成長，以克服雙晶向成長問題。而獲得單晶相(single domain)純質單晶 a 面氧化鋅薄膜。

如何延伸基板其中一軸之晶格常數？以下將做詳細說明：

由於鋁酸鋇單晶結構上雖為 rhombohedral 結構，但仍可視為方晶(pseudocubic)模型加以討論。如第四章所述，若採用(001)面之鋁酸鋇單晶作為基板，與 a 面氧化鋅之晶格常數不匹配度分別為 3% (平行 c_{ZnO})及 5% ($\perp c_{\text{ZnO}}$)。圖 5-1 為 a 面氧化鋅成長於鋁酸鋇單晶基板之關係示意圖。其 a 面氧化鋅之基礎單元為 $c_{\text{ZnO}} \times \sqrt{3} a_{\text{ZnO}} = 5.205\text{\AA} \times 5.627\text{\AA}$ ，如圖 5-2(a)；而原本(001)面之鋁酸鋇單晶之[110]方向之單元為 $\sqrt{2} a \times \sqrt{2} a = 5.360\text{\AA} \times 5.360\text{\AA}$ 。若能延伸基板其中一軸之晶格常數使之不匹配度降低，如圖 5-2(b)所示以形成不對稱性，則所成長之薄膜將有機會以單晶域(single domain)成長。

圖 5-3.(a)為以鋁酸釧單晶斜切角 θ 為例其切面示意圖。當斜切角為 θ 時，利用三角函數概念，可得其斜面長度與邊長隨 θ 變化之關係(如圖 5-3.(b)所示)。即此斜切角 θ 由 $\tan^{-1}(\delta L/L)$ 所決定，斜面長度 X 與邊長 L 之關係為：

$$X = L/\cos\theta$$

因此，為延伸鋁酸釧單晶[110]方向之晶格常數，如圖 5-3(a)及(b)所示，增加斜切角 θ 則可得較長之基板長度。附表 5-1 為各種鋁酸釧單晶整數切面之斜切角、晶格常數及與 a 面氧化鋅之晶格常數不匹配度數據。如附表 5-1 數據顯示，當斜切角為 19.47° 時，即(114)面鋁酸釧單晶，可得與 a 面氧化鋅有最低之晶格常數不匹配度，僅 1.02% ($\perp C_{\text{ZnO}}$)。

由以上之分析，利用 LAO 晶格與 ZnO 匹配之特性，若在磊晶技術配合下，整合 PLD 法之優點，預期有可能於(114)面 LAO 單晶基板，成長出單晶向 a 面氧化鋅磊晶薄膜。本章將針對成長晶面、薄膜微觀結構以及光電特性等，做深入探討。

5-2 實驗步驟

氧化鋅薄膜成長方面，採用 DCA-500 之脈衝式雷射磊晶設備。其背景氣壓是由分子渦輪幫浦抽至 1×10^{-8} torr 以下。在鍍膜磊晶之前，

先將 2 英吋直徑厚約 0.5mm 之(114)面鋁酸鋇單晶，先經有機溶劑清洗程序(如附錄)，於吹乾後直接載入真空腔體內。待腔體真空度達高真空後，緩慢升溫(8°C/min)至 850°C 進行真空釋氣約小時後降至 750°C 進行鍍膜成長。薄膜於脈衝式雷射磊晶成長之條件為：雷射頻率 3Hz，功率密度約 2~3J/cm²；氧化鋅薄膜成長之氧分壓(P_{O₂})為 20 mTorr；成長時間為 60 分鐘。

薄膜分析方面，在樣品薄膜成長後待降至室溫，直接於真空腔內以 RHEED 進行表面繞射分析。之後取出樣品，以 XRD 進行結晶繞射分析以探討其成長晶面。AFM 及 SEM 分析以瞭解樣品表面形貌資訊。另外，用 TEM 截面分析以探討磊晶成長之微觀結構。最後以 PL 量測分析此薄膜之光學性質，並與 r-面藍寶石基板上成長之氧化鋅作比較。

5-3 結果與討論

基於附表 5-1 之分析結果，其鋁酸鋇單晶各偏切面及軸向標示之示意圖如圖 5-4。為確定鋁酸鋇(114)切面之原子排列關係，吾人採用 CrystalMaker[®] 套裝軟體進行模擬。a 面氧化鋅及(114)面鋁酸鋇表面原子排列關係，分別如圖 5-5 所示。a 面氧化鋅之晶格單元為 5.205Å x 11.261Å，而鋁酸鋇(114)切面之晶格單元為 5.364Å x 11.367Å。據此

可得在垂直 C_{ZnO} 方向有最低之晶格不匹配度(1%)。因此，預估磊晶成長堆疊時，僅會依一種方向成長。

5-3.1 RHEED 分析

圖 5-6 為成長於(114)面鋁酸鍍之氧化鋅薄膜其 RHEED 分析照片。圖 5-6(a)、(c)分別為電子束延著 $[0001]_{ZnO}$ 及 $[000\bar{1}]_{ZnO}$ 入射之繞射圖。比對 c 軸氧化鋅繞射模擬圖，並作轉動一角度(如圖 5-7(a))，可清楚看出圖 5-6(a)與此繞射模擬圖極為相似。這表示此氧化鋅薄膜之 c 軸確實平行於基板表面，而以非極性晶面成長。同時，亦可說明此氧化鋅薄膜之 a 軸與基板之垂直方向並非平行，應存在一夾角 θ 。若進一步轉動晶片至 180° 時，即可觀察到相似之 RHEED 圖案，如圖 5-6 (c)所示。此二圖 5-6(a)及(c)，分別呈現向左及向右偏轉 θ 角之現象。由此，更可確定此氧化鋅薄膜，雖然其 c 軸平行於基板表面成長，但 a 軸與基板垂直方向呈 θ 夾角。因此，此非極性晶面氧化鋅並非單純為 a 面，其成長面仍需作進一步確認。另一方面，由轉動晶片 180° 出現相似圖形，表示此非極性氧化鋅為二重對稱(2-fold symmetry)。由此可判斷，此氧化鋅薄膜應為單晶向(single domain)成長。此結果與我們之前所預期，藉由消除基板方形對稱性，可使氧化鋅呈單晶向成長之推測相吻合。圖 5-6(b)為電子束延著垂直 c 軸方向入射(即 m

軸方向)之 RHEED 繞射圖。但是，經比對氧化鋅之 a 軸繞射點(如圖 5-7(b))，發現該圖與圖 5-6(b)非常相似。這可能是因氧化鋅 a 軸與基板垂直方向呈 $0\sim 17^\circ$ 夾角，使得 m 軸與基板垂直方向之夾角較小(m 軸與 a 軸夾 30°)，又 RHEED 電子槍入射角有 $2\sim 3^\circ$ 。因此，電子束入射角與氧化鋅之 m 軸夾角約為 10° ，導致 RHEED 圖形之呈現較接近 a 軸繞射圖之結果。RHEED 電子槍入射及氧化鋅晶面之相關示意圖，詳如圖 5-8 所示。

5-3.2 AFM 分析

為探討成長於 LAO(114)之 ZnO 薄膜其表面形貌，我們以 AFM 分析之。如圖 5-9 所示，氧化鋅表面形貌呈現長條狀，且其 c 軸可經由 XRD 測定出，如圖內所標示。此與以 PLD 於 r 面藍寶石基板上所成長之 a 面氧化鋅相似(如圖 3-6)。因此，判斷於 LAO(114)成長之 ZnO 薄膜應為單晶向(single domain)成長。另外欲探討其表面起伏狀況，以 line profile 分析之。如圖 5-10，可明顯看出，表面上每一條狀寬度約為 40nm，並且分佈著 10~20nm 大小不一之氧化鋅顆粒，表示此成長條件並未優化。而 ZnO 薄膜表面粗糙度(RMS)約為 1.34 nm，仍有改善空間。

5-3.3 XRD 分析

由於此非極性氧化鋅薄膜之 a 軸與基板垂直方向存有一夾角 ($\sim 17^\circ$)，在 XRD 量測 2θ 於 $0\sim 120^\circ$ 掃描範圍內均無繞射訊號。因此，判斷此氧化鋅晶面屬高角度繞射面。為探討此氧化鋅與基板其磊晶成長關係，採用 $\omega/2\theta$ 模式進行分析。如圖 5-11(a)所示，當調整試片之 ω 角，則 2θ 量測可測得鋁酸鋁(020)及 ZnO($11\bar{2}0$)訊號同時出現；而圖 5-11(b)則顯示鋁酸鋁(112)及 ZnO($1\bar{1}00$)訊號同時出現。由此量測結果可推斷，薄膜與基板其成長關係為： $(001)_{\text{LAO}}//(\bar{1}1\bar{2}0)_{\text{ZnO}}$ 且 $(112)_{\text{LAO}}//(\bar{1}0\bar{1}0)_{\text{ZnO}}$ 。

為更進一步瞭解薄膜與基板磊晶關係，以 X 光繞射 pole figure 分析之。圖 5-12 為對 ZnO($10\bar{1}1$)進行 pole figure 掃描之結果。如圖所示 ZnO($10\bar{1}1$) 在 $0\sim 360^\circ$ 只出現一組訊號。顯示此氧化鋅成長晶面，雖與於 r 面藍寶石上成長之 a 面氧化鋅不同[6]，但以其磊晶對稱性而言屬二重對稱，由此證明 LaAlO₃(114)基板所成長之氧化鋅，是為單晶域(single domain)成長之單晶。

5-3.4 TEM 微觀分析

為瞭解成長於(114)LAO 基板之非極性氧化鋅其微觀結構，以穿透式截面電子顯微鏡分析薄膜與基板之磊晶關係。圖 5-13(a)

為明視野(bright field)狀態下所拍得之截面 TEM 影像。圖中之界面清晰明確，顯示並無中間層(interlayer)存在。表示鋁酸釧單晶基板在 750 °C 成長條件下具備優異之熱穩定性。而氧化鋅薄膜之厚度約為 500nm，以 60 分鐘成長時間計算，可得成長速率為 8.34 nm/min。圖 5-13(b)為氧化鋅薄膜與 LAO(114)基板之選區繞射圖(SAD)。該圖之電子束入射晶軸為平行於氧化鋅之 c 軸方向(亦為 $[\bar{1}10]_{\text{LAO}}$ 方向)。圖中氧化鋅及鋁酸釧之繞射點分別以不同之線條標示，可明顯看出： $(002)_{\text{LAO}}//(\bar{1}1\bar{2}0)_{\text{ZnO}}$ ； $(\bar{1}\bar{1}0)_{\text{LAO}}//(\bar{1}0\bar{1}0)_{\text{ZnO}}$ 以及 $(114)_{\text{LAO}}//(\bar{1}3\bar{4}0)_{\text{ZnO}}$ 之磊晶成長關係。由此，可決定之前尚無法確定之非極性氧化鋅晶面為 $(\bar{1}3\bar{4}0)$ 。另外，圖 5-13(b)中以藍線標示 LaAlO_3 晶面可清楚看出 LAO(001)晶面並未與 $\text{ZnO}(\bar{1}1\bar{2}0)$ 平行，其成長方向仍有一夾角。此與第四章中所觀察到之結果， $(\bar{1}1\bar{2}0)_{\text{ZnO}}//(\bar{1}1\bar{2}0)_{\text{LAO}}$ ，有所不同。

歸納整合上述之磊晶成長關係，可以圖 5-14 之氧化鋅與 LAO(114) 基板成長關係示意圖表示之。

5-3.5 PL 光譜分析

藉由前述分析可確定於 LAO(114)基板可成功成長出單一晶向之氧化鋅。雖然此氧化鋅之成長晶面，並非如一開始所預期之 a 面，而是 $(\bar{1}3\bar{4}0)$ ，但仍然是非極性晶面。圖 5-15 為成長於 LAO(114)之氧化

鋅其室溫之 PL 光譜圖。圖中可觀察到在中波長區，並無明顯之綠光放射(green-emission)訊號。主峰位置在 3.29 eV (377 nm)，此發光波長所對應之光子能量為接近能隙邊緣(near band edge, NBE)之能階躍遷所致。在未摻雜之情況下，此 NBE 值較於 r-sapphire 上成長之 a-plane ZnO 為低(3.31 eV)。如圖 3-10。這可能是此非極性($13\bar{4}0$)氧化鋅薄膜於成長時有較低之應力，因此較無光譜藍移(blue shift)之現象。類似之現象在有應力之 a-plane GaN 曾被觀察到[7]。同時，此薄膜其發光峰之半高寬約為 87.5 meV。此與 Yasuhiro Kashiwaba 等人[8]所發表於 a 面氧化鋅單晶基板之同質磊晶結果相當(85meV)，表示此($13\bar{4}0$)氧化鋅之光學性質相當具有競爭力。另外，圖 5-12 中所呈現之三條曲線分別對應 2 英吋晶片之中心點、邊緣以及中點訊號。可清楚看出此三訊號重疊性高，顯示於本脈衝雷射鍍膜系統所成長之($13\bar{4}0$)氧化鋅單晶薄膜，於兩吋直徑範圍內其均勻性佳，以此可說明 LAO(114)基板具有推展至實用之潛力。

5-4 結論

為克服於(001)面鋁酸鋇基板成長 a 面氧化鋅呈雙晶向結構成長之問題，我們將鋁酸鋇單晶延著 $\langle 110 \rangle$ 方向作偏切，以延伸單方向基板表面原子間距，消除基板之方形對稱性。經計算(114)面鋁酸


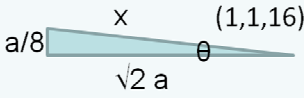
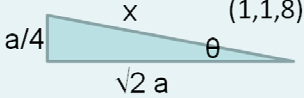
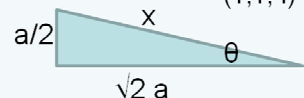
鑄單晶與面氧化鋅有最低之晶格常數不匹配度，1.02% ($\perp C_{ZnO}$)。於 (114) $LaAlO_3$ 基板所成長之 ZnO 薄膜，以 XRD 分析證實為二重對稱之非極性單晶。實際成長之氧化鋅晶面，經 TEM 選區繞射分析確定為 $(13\bar{4}0)$ 。以 PL 量測鑑定其光學性質，得到 3.29 eV 之接近能隙邊緣能階躍遷。且主峰之半高寬為 87.5 meV，顯示此非極性 $(13\bar{4}0)$ 面氧化鋅單之光學性質，優於 r 面藍寶石基板所成長之 a 面氧化鋅。更進一步以 PL 量測確認其兩吋直徑範圍內之優異均勻性，以此可說明 (114) $LaAlO_3$ 基板具有實用之潛力。

5-5 參考文獻

- [1] Waltereit P, Brandt O, Trampert A, Grahn H T, Menniger J, Ramsteiner M, Reiche M and Ploog K H, "Nitride semiconductors free of electrostatic fields forefficient white light-emitting diodes", *Nature*, **406**, 865 (2000)
- [2] Gil B, Lefebvre P, Bretagnon T, Guillet T, Sans J A, Taliercio T and Morhain C, "Quantum confined Stark effect due to built-in internal polarization fields in (Al,Ga)N/GaN quantum wells", *Phys. Rev. B*, **74**, 153302 (2006)
- [3] M. Karger and M. Schilling, "Epitaxial properties of Al-doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition on $SrTiO_3(001)$ ", *Phys. Rev. B* **71**, 075304 (2005)

- [4] 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)
- [5] Mitch M.C.Chou , Da-Ren Hang, ShihChuan Wang, Chen-long Chen, Chun-Yu Lee, “*Growth and characterizations of nonpolar [11 $\bar{2}$ 0]ZnO on [100] (La,Sr)(Al,Ta)O₃ substrate by chemical vapor deposition*”, *J. Crys. Growth* , **312** , 170 (2010)
- [7] S. Tripathy, R. K. Soni, H. Asahi, K. Iwata, R. Kuroiwa, K. Asami, and S. Gonda,” *Optical properties of GaN layers grown on C-, A-, R-, and M-plane sapphire substrates by gas source molecular beam epitaxy*”, *J. Appl. Phys.* **85** , 8386 (1999)
- [8] Yasuhiro Kashiwaba, Takami Abe, Akira Nakagawa, Haruyuki Endo, Ikuo Niikura and Yasube Kashiwaba, “*Homoepitaxial growth of high-quality nonpolar ZnO films by MOCVD and evaluation of the homoepitaxial ZnO films by XRD measurement for asymmetric planes*”, *Phys. Stat. Solidi A* **206**, 944 (2009)

表 5-1.各種整數切面之斜切角與晶格常數 X 之關係。與 a 面氧化鋅之晶格常數不匹配度計算亦列入表中。

偏切面	θ	$\text{Cos } \theta$	X ($=\sqrt{2}a / \text{cos}\theta$)	Lattice mismatch $\Delta (\perp C_{\text{Zno}})$
	0°	1	5.360Å	4.98%
	5.05°	0.9961	5.381Å	4.57%
	10.02°	0.9847	5.443Å	3.38%
	19.47°	0.9428	5.685Å	1.02%



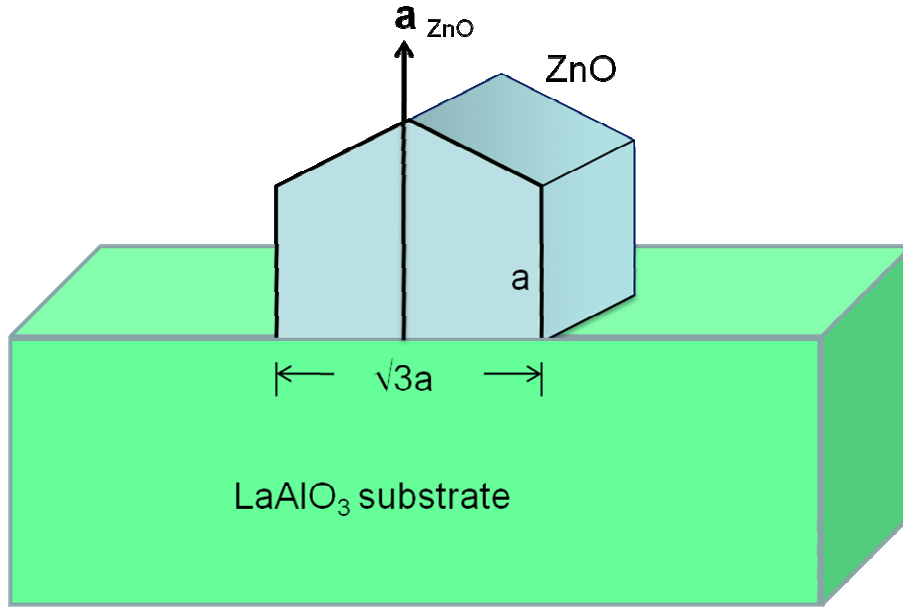


圖 5-1. a 面氧化鋅成長於鋁酸鋁單晶基板之關係示意圖。

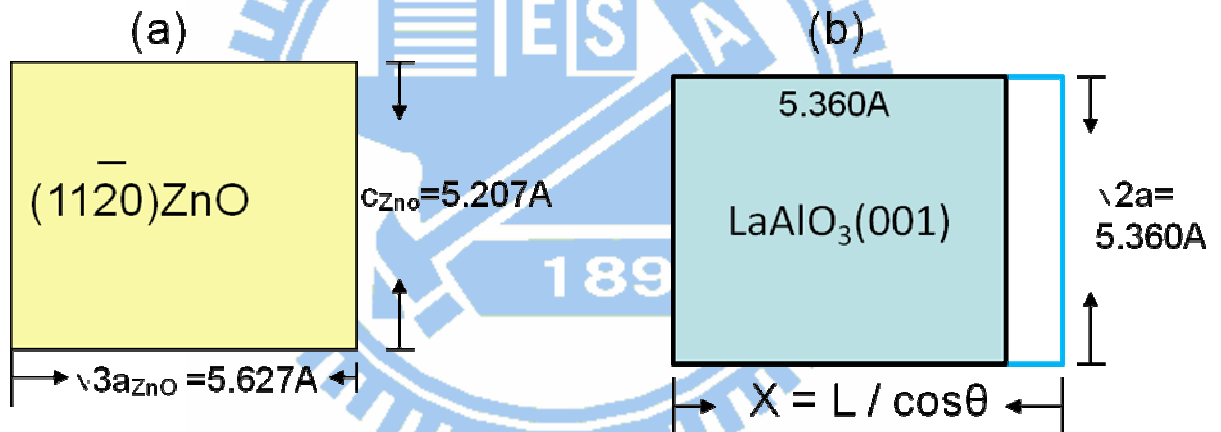
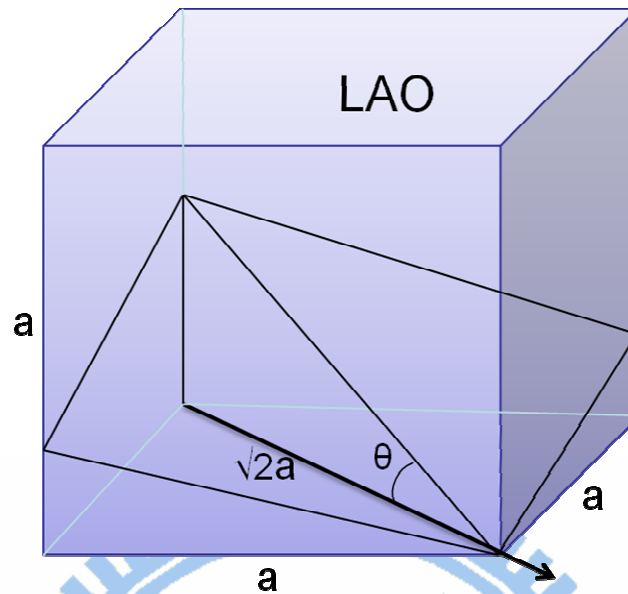


圖 5-2. (a)為 a-plane ZnO 單元結構物理尺寸示意圖。(b)鋁酸鋁單晶當斜切角 θ 之斜面其長度 X 隨 θ 變化之關係。

(a)



(b)



圖 5-3. (a)以鋁酸釧單晶斜切角 θ 為例其切面示意圖。(b)當斜切角 θ 之斜面其長度隨 θ 變化之關係。

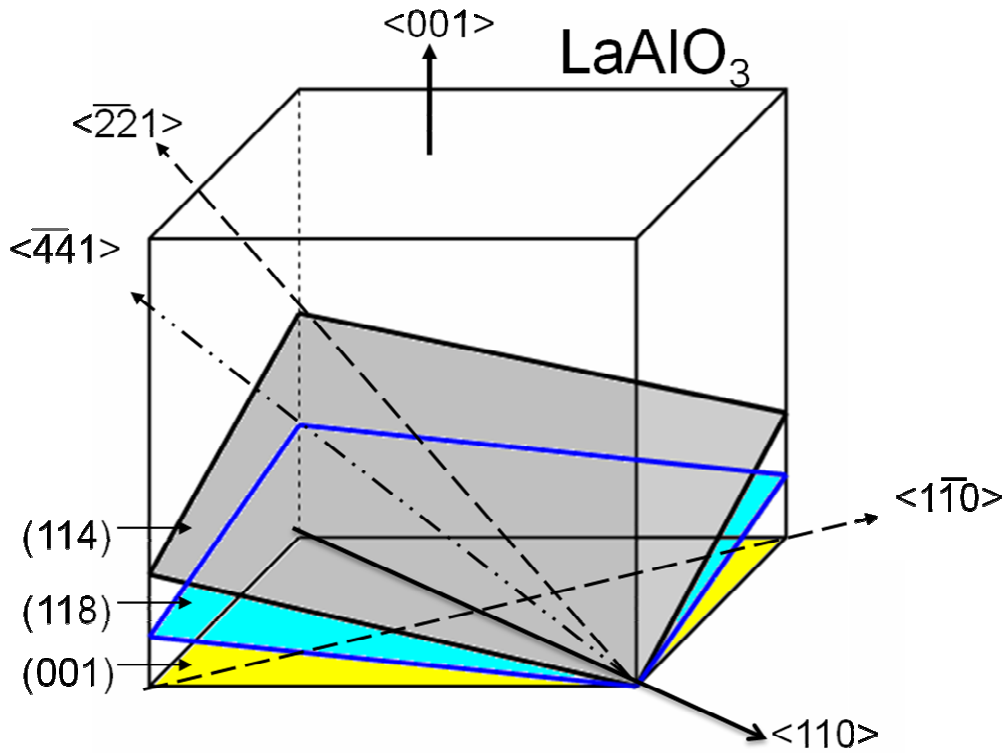


圖 5-4. 鋁酸釧單晶各偏切面及軸向標示之示意圖。

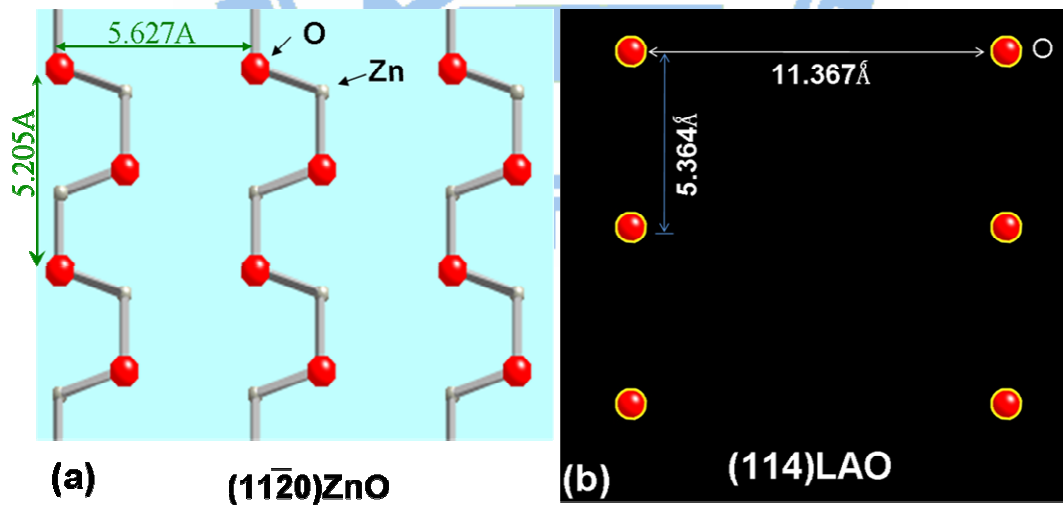


圖 5-5. 以 CrystalMaker@ 進行模擬之 a 面氧化鋅及 (114) 面鋁酸釧表面原子排列關係。

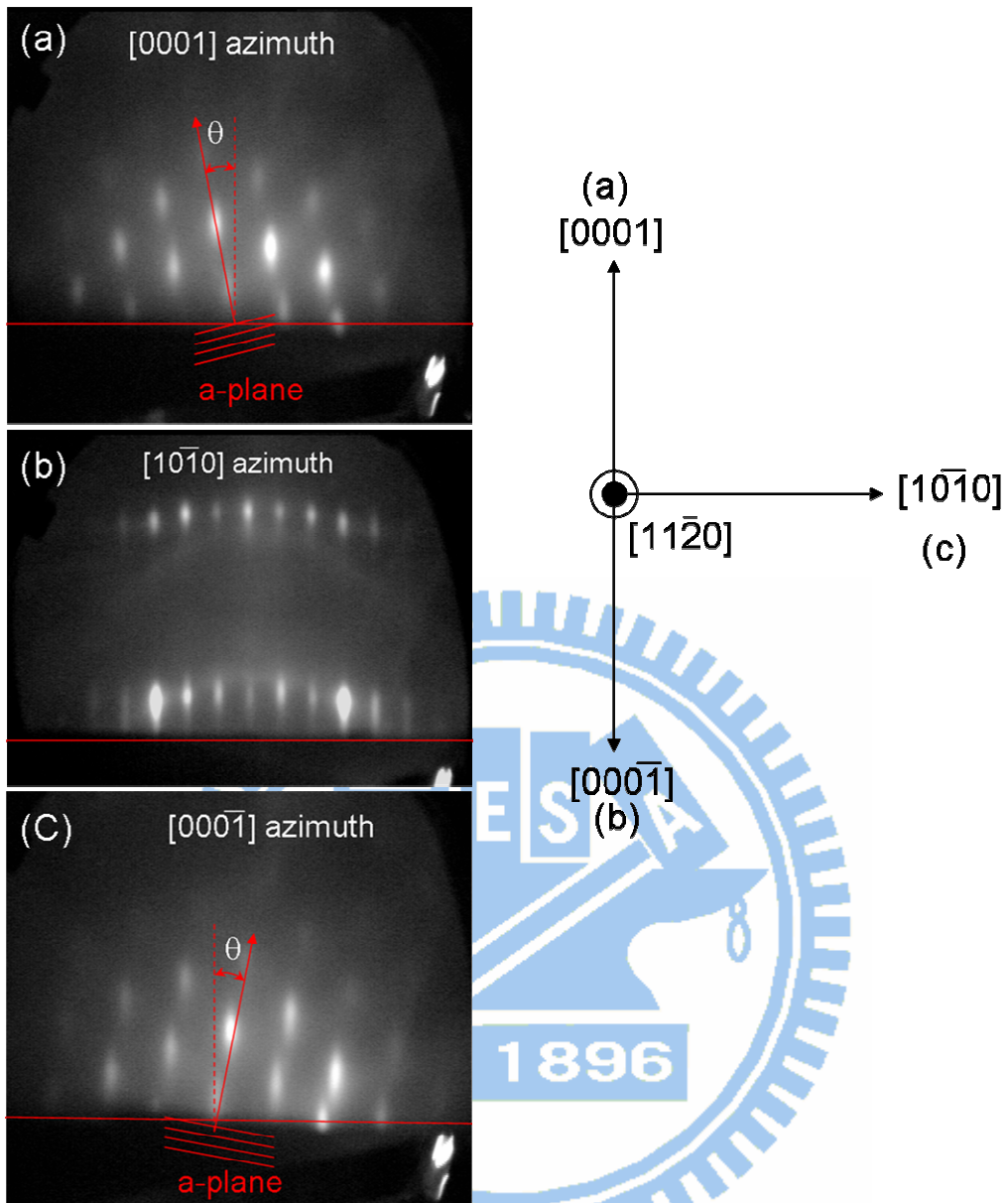
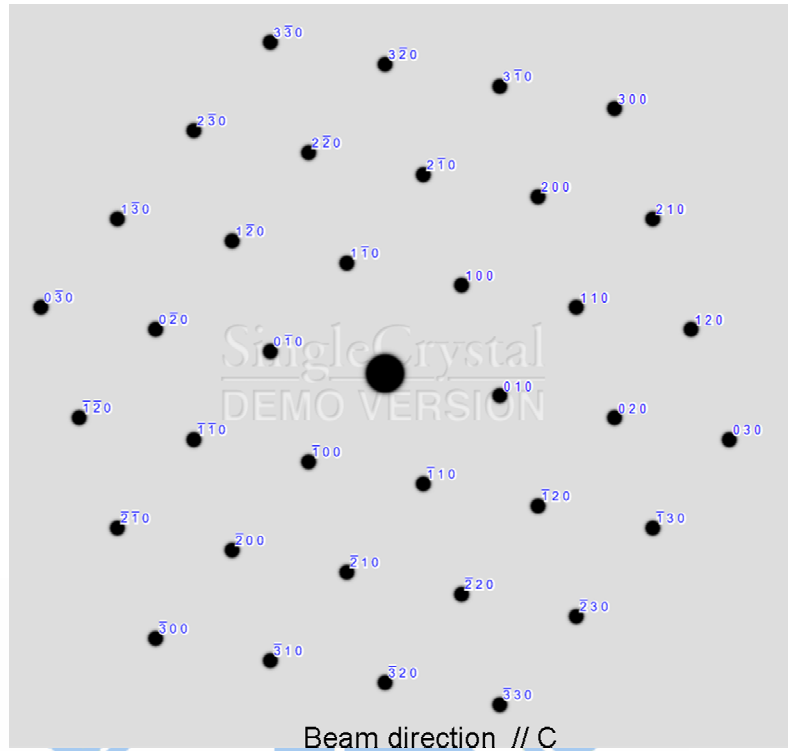


圖 5-6. ZnO 薄膜成長於 LAO(114)之 RHEED 圖。(a)為沿著氧化鋅薄膜+C 方向，(b)為沿著氧化鋅薄膜 m 軸方向，(c)為沿著氧化鋅薄膜-C 方向之 RHEED 繞射圖。

(a)



$(11\bar{2}0)_{\text{ZnO}}$ azimuth

(b)

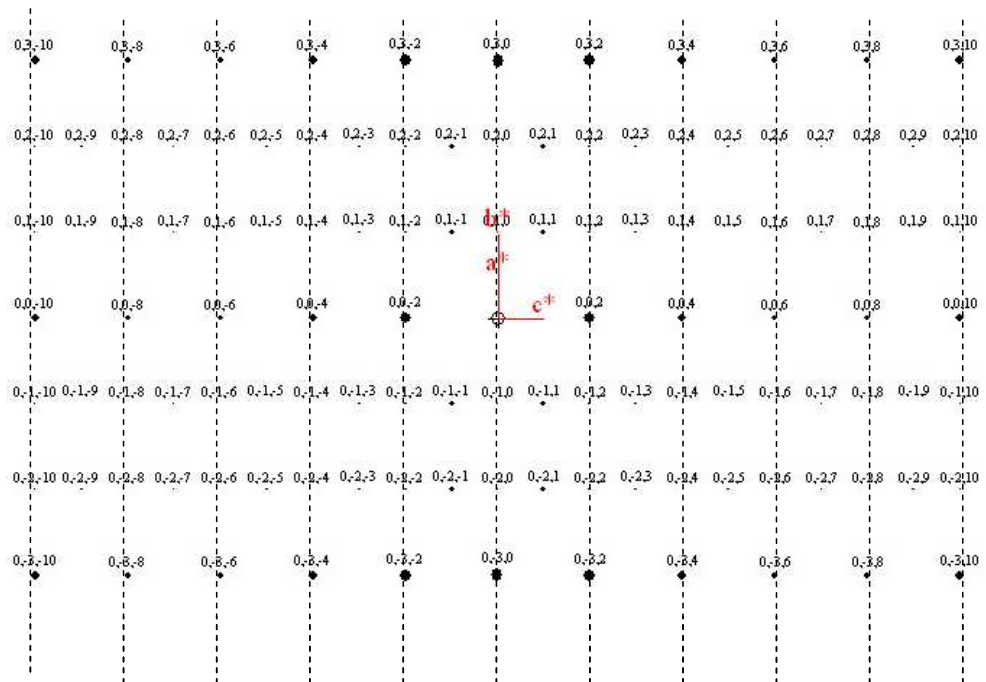


圖 5-7. 氧化鋅之(a) (0001) zone 軸；(b) $(11\bar{2}0)$ zone 軸模擬繞射圖。

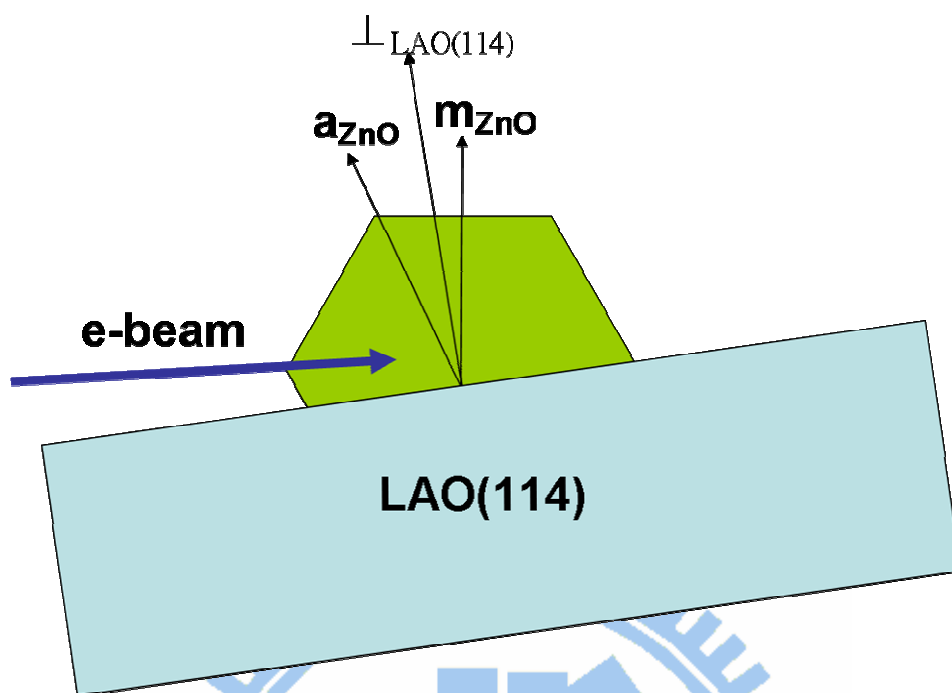


圖 5-8. RHEED 電子束入射及氧化鋅晶面之相關示意圖

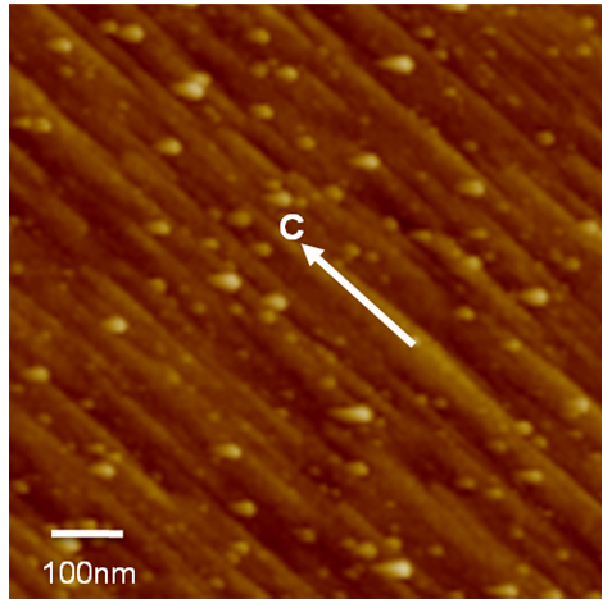


圖 5-9. ZnO 薄膜成長於 LAO(114)之 AFM 分析圖

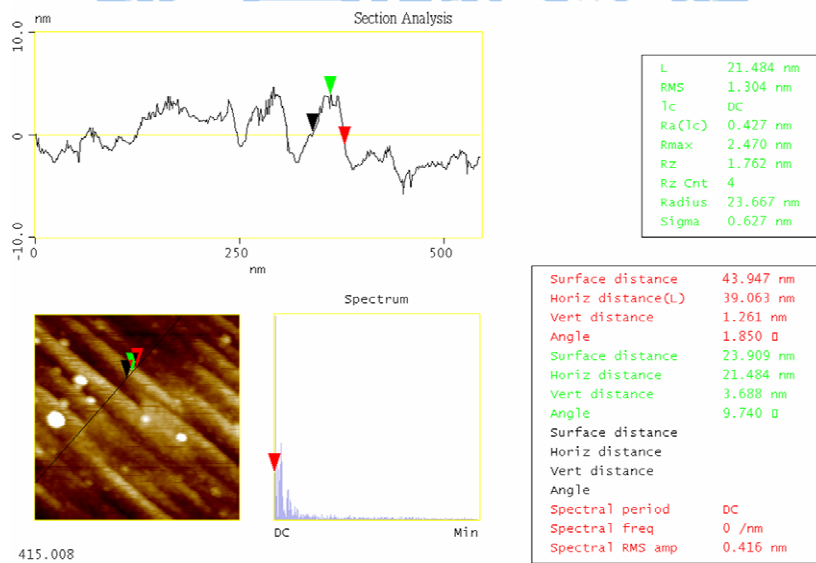


圖 5-10. ZnO 薄膜成長於 LAO(114)基板表面之 AFM 細部起伏分析

圖。

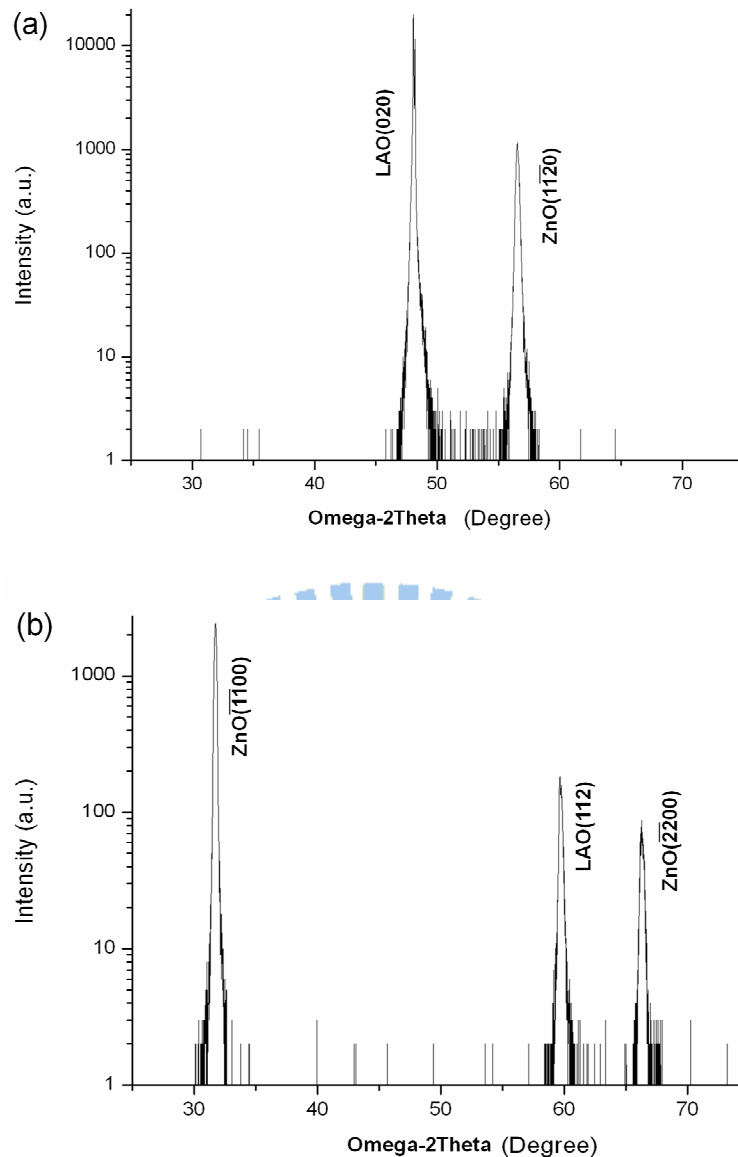
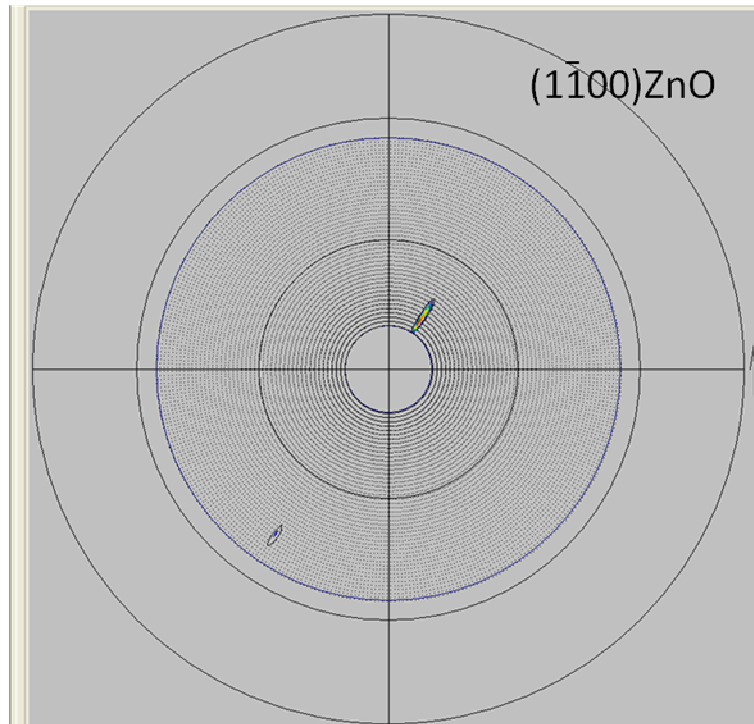


圖 5-11.成長於(114)面鋁酸鍶基板之氧化鋅薄膜其 XRD 繞射圖。在特定 ω 角掃描 2θ 頻譜分別可觀察到：(a)LaAlO₃(001)訊號與 a 面 ZnO 共存；(b) LaAlO₃(112)訊號與 m 面 ZnO 共存



ZnO/LAO(114)

圖 5-12. 成長於(114)面鋁酸釧基板之氧化鋅薄膜其對(1100)ZnO pole

figure 掃描圖

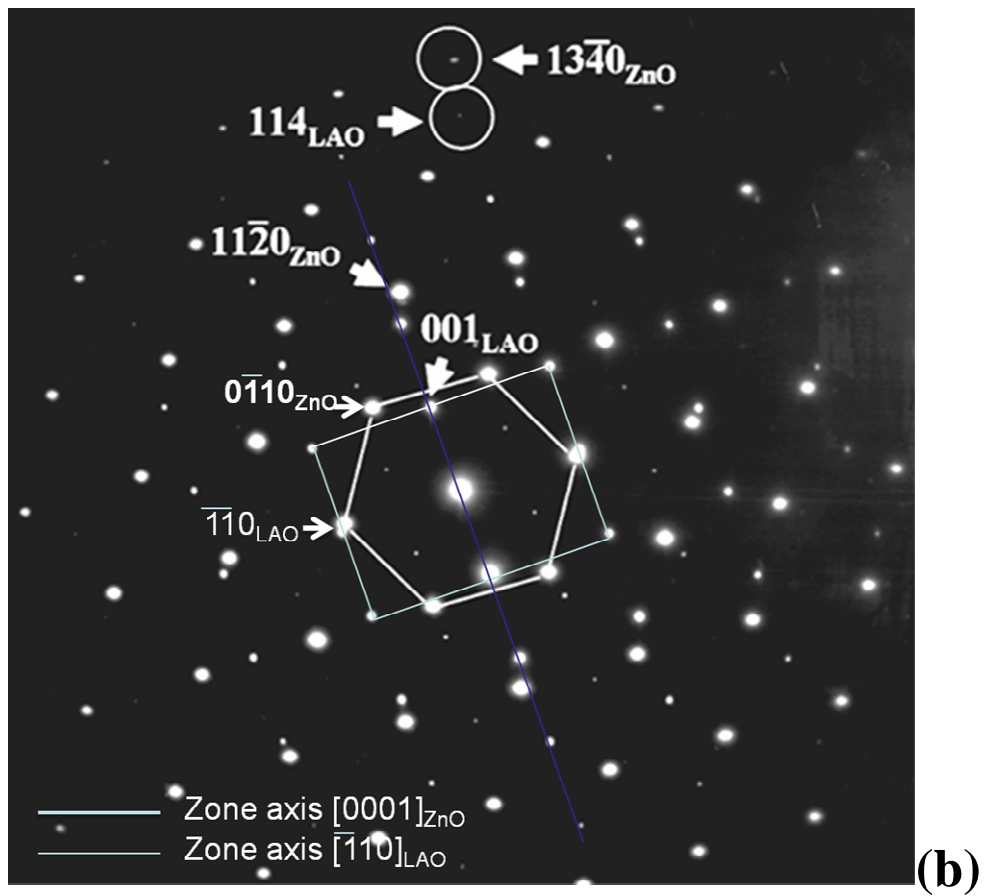
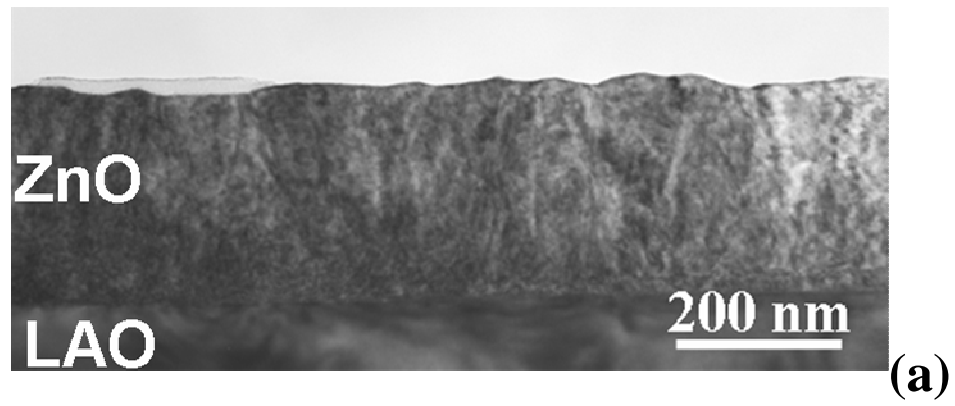


圖 5-13. 氧化鋅薄膜與 LAO(114)基板之截面 TEM。(a) BF 影像；(b) 擇區 SAD 繞射。

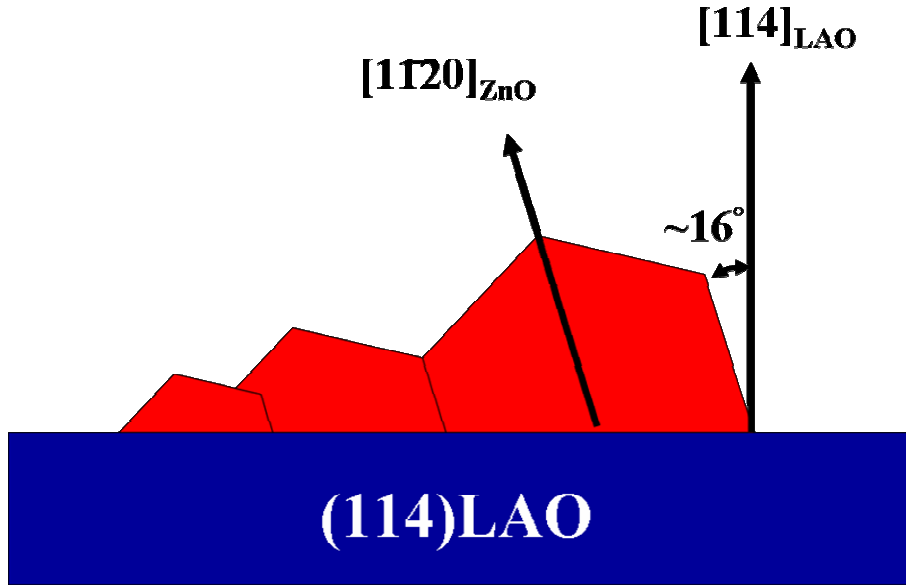


圖 5-14. 氧化鋅與 LAO(114)基板成長關係示意圖

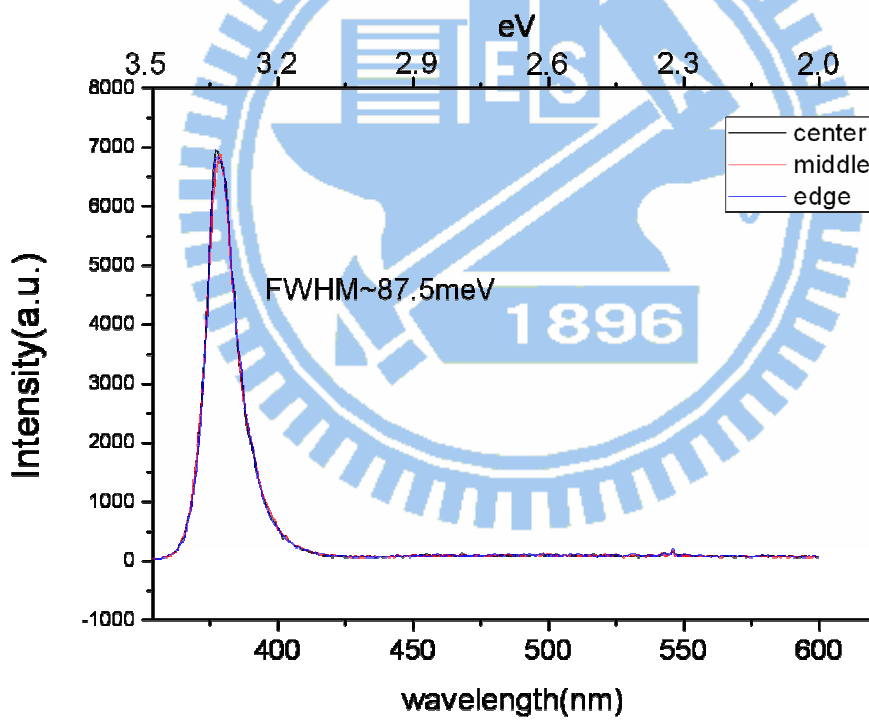


圖 5-15. 成長於 LAO(114)之氧化鋅其室溫 PL 光譜圖。圖中所呈現之三條曲線分別對應 2 英寸晶片之中心點、邊緣以及中點訊號。

第六章

非極性(10 $\bar{1}$ 0)氧化鋅成長於(112)面鋁酸鋇單晶基板

6-1 引言

近年來引用非極性概念，消除氮化鎵量子井發光元件之自發極性 (polarization)，克服內建電場以提昇元件之發光效率，已獲致許多優異之成果[1, 2]。特別是 Nakamura 於 2007 年發表開發出超高亮度與效率之紫外光發光二極體(402nm/250mW/41%)，就是在 m 面氮化鎵基板上所成長之 m 面氮化鎵/氮化鎵量子井結構[3]。其外部量子效率及輸出功率已實際超過傳統成長於極性 c 面之 LED。而在藍光雷射發展方面，Jens Rass 等人報導其量測不同成長面之氮化鎵雷射，確定非極性 m 面有最佳之臨界功率密度(threshold power density)，1500KW/cm²[4]。因此，非極性 m 面氮化鎵成長之研究，是許多研究人員持續投入心力之重點項目[5, 6]。近年來，氧化鋅被認為具備取

代氮化鎵潛力之熱門材料，不僅是因能隙與結構相似，更重要的是具有較氮化鎵更高之激子結合能($>60\text{meV}$)，這使得開發以氧化鋅材料為基礎之藍光雷射更具應用潛力。與 GaN 相似，為將氧化鋅推展至高效率發光應用，開發非極性 m 面氧化鋅之成長技術與相關研究，逐漸受到矚目[7, 8]。

以異質磊晶成長方式開發非極性 m 面氧化鋅，因尺寸與成本較具競爭力，故逐漸受到重視並吸引了許多研究投入。由於目前並無適合異質磊晶成長 m 面氧化鋅之基板，這對開發高效能之 ZnO 發光元件而言，是為一大瓶頸。因此，尋找能同時滿足晶格常數匹配度又具備高熱穩定性之基板，以成長 m 面氧化鋅，是相當急迫需要的。有鑒於適合成長 m 面氧化鋅之單晶基板闕如，基於第五章運用基板工程觀念，可藉由偏切方式以延伸基板晶格長度。因此，於本章我們仍然採用高熱穩定性之鋁酸釧單晶，沿著 $\langle 110 \rangle$ 方向作更高角度之偏切，以延伸單方向基板表面原子間距，使之與 m 面氧化鋅($10\bar{1}0$)一軸之晶格常數相匹配。以下將詳述本研究之觀念與達成方式：

氧化鋅之 m 面($10\bar{1}0$)，於六方晶結構中之示意圖如圖 6-1(a)所示。其 m 面單元之原子間距，如圖 6-1(b)所示，分別為 5.205 \AA (c_{ZnO}) 及 6.498 \AA ($2a_{\text{ZnO}}$)。而原本之(001) LaAlO_3 其單元之原子間距分別為 $5.360 \text{ \AA} \times 5.360 \text{ \AA}$ ($\sqrt{2}a_{\text{LAO}}$)。與 m 面氧化鋅比較，其晶格不匹配度為

2.9 % ($\perp c_{\text{ZnO}}$)。為延伸垂直於氧化鋅 c 軸方向之晶格間距，以接近 $2a_{\text{ZnO}}$ 並得到較佳之晶格常數匹配，運用基板工程觀念，沿著 LAO $\langle 110 \rangle$ 方向作 θ 角偏切，其長度如圖 6-1(c) 所示，其一軸由 5.360 Å 延伸為 $x/\cos \theta$ 。考慮 (114)、(113) 及 (112) 三個偏切面，其示意圖如圖 6-2(a) 所示。其對應之物理尺寸可參考圖 6-2(b)。由三角函數關係可推得 (114)、(113) 及 (112) 三個偏切面所對應之偏切角分別為 19.47°、25.24° 及 35.26°，並計算推得其單元長度由 5.360 Å 分別延伸為 5.685 Å、5.927 Å 及 6.566 Å。如表 6-1 所示，當調整鋁酸鋯單晶偏切角至 35.26°，即 (112) 晶面，以此計算可得與 m 面氧化鋅有最低之晶格常數不匹配度，0.9% ($\perp c_{\text{ZnO}}$)。

為瞭解 m 面氧化鋅與 (112) 晶面之鋁酸鋯其原子間排列關係，採用 CrystalMaker© 軟體進行模擬，輸入 $a = 3.791 \text{ \AA}$ 可得 (112) LaAlO_3 其 La 原子間距單元為 $6.577 \text{ \AA} \times 5.360 \text{ \AA}$ ； $(10\bar{1}0)\text{ZnO}$ 之 O 原子間距單元長度為 $5.206 \text{ \AA} \times 3.249 \text{ \AA}$ ，如圖 6-3(a)、(b)，其晶格常數不匹配度之結果與上述偏切之構想相吻合。基於上述之考量，以基板工程觀念於鋁酸鋯單晶偏切 35.26° 所建構出之 (112) 晶面，應是成長 $(10\bar{1}0)\text{ZnO}$ 相當有潛力之基板。接下來，以 PLD 法於 (112) LaAlO_3 基板進行實際 ZnO 之成長驗證，同時進一步分析相關結構與材料性質。

6-2 實驗步驟

氧化鋅薄膜成長方面，採用 DCA-500 之脈衝式雷射磊晶設備。其背景氣壓是由分子渦輪幫浦抽至 1×10^{-8} torr 以下。在鍍膜磊晶之前，先將 2 英吋直徑厚約 0.5mm 之(112)面鋁酸鏽單晶，先經有機溶劑清洗程序(如附錄)，於吹乾後直接載入真空腔體內。待腔體真空度達高真空後，緩慢升溫($8^{\circ}\text{C}/\text{min}$)至 850°C 進行真空釋氣約 1 小時後降至 800°C 進行鍍膜成長；成長時間為 60 分鐘。薄膜於脈衝式雷射磊晶成長之條件為：雷射波長與脈衝寬度分為 248 nm 及 25 ns；脈衝頻率為 3Hz；能量密度約為 $1\sim 2 \text{ J}/\text{cm}^2$ 。另外，氧化鋅薄膜成長之氧分壓(P_{O_2})為 20 mTorr。

薄膜分析方面，在樣品薄膜成長後待降至室溫，直接於真空腔內以 RHEED 進行表面繞射分析。所使用之 RHEED 系統為 Oxford Scientific 之 OS-RHEED 系統，其操作偏壓為 15kV。之後取出樣品，以 Bruker D8 X-ray 繞射儀進行結晶繞射分析以探討其成長晶面與磊晶關係。接著運用 AFM 分析以瞭解樣品表面形貌資訊。另外，以 JEOL 2000FX 穿透式電子顯微鏡進行 TEM 截面分析，並探討磊晶成長之微觀結構。最後以室溫 PL 量測(激發源為 325nm /35mW HeCd 雷射)分析此薄膜之光學性質。

6-3 結果與討論

6-3.1 X 光繞射分析

為確定於(112)LaAlO₃ 成長之 ZnO 其結晶面是否為純質 m-plane，以 XRD 分析之。圖 6-4(a)為 XRD θ -2 θ 掃描圖譜。如圖所示，除了基板訊號外只有氧化鋅(10 $\bar{1}$ 0)及(20 $\bar{2}$ 0)繞射訊號被偵測到，顯示此樣品之結晶面應為單純之 m-plane ZnO。為瞭解此樣品之結晶品質，進一步以 ω 掃描進行 rocking curve 分析。圖 6-4(b)為 X 光 ω 掃描圖譜，當 X 光入射方向平行與垂直於氧化鋅之 C 軸時其 rocking curve 之半高寬分別為 1476 arcsec 及 2572 arcsec。顯示此 m 面氧化鋅仍有非等向性之結晶性質。此現象與於 r-面藍寶石基板成長之 a 面氧化鋅相似。這可能與表面形貌呈條線狀成長有關。另外此 m 面氧化鋅在與基板高匹配度的狀況下，X 光 ω 角掃描之半高寬僅達 $\sim 0.4^\circ$ ，顯示其成長條件有調整優化之空間。

為進一步確定成長於(112)LaAlO₃ 之 m 面氧化鋅是否為單晶成長，以 X 光 φ 角掃描此樣品。圖 6-5 為此 m 面氧化鋅其 X 光 φ 角掃描圖譜。如圖所示，(110)ZnO (即 a 軸)訊號於 0~360° φ 角掃描僅出現 2 個訊號峰。由六方晶體結構關係可確定，所檢測之樣品應為二重對稱之 m 面氧化鋅。這表示於(112)LaAlO₃ 所成長之 m 面氧化鋅是為

單晶成長。如先前所預期，(112)LaAlO₃ 因晶格常數匹配，是有潛力作為成長 m 面氧化鋅單晶薄膜之基板。

6-3.2 RHEED 繞射圖譜分析

圖 6-6 為成長於(112)LaAlO₃ 之 m 面 ZnO 其 RHEED 繞射圖。其中圖 6-6(a)及(b)分別為電子束沿<0001>ZnO 及<1 $\bar{2}$ 10>ZnO 入射之結果。經比對 c 軸及 a 軸之 ZnO 繞射圖，均吻合。另外仔細觀察此 RHEED patterns，可發現雖為點狀分佈但已呈現接近線狀(streaky)，表示此樣品雖未經成長條件之優化，因晶格匹配之故，有 3D 朝 2D 成長發展之現象。同時，在拍攝 RHEED patterns 時，轉動晶片之 ϕ 角，觀察到 0~360°之間僅出現 2 次相同圖案(如圖 6-6(a)及(b))，由此佐證此 m 面氧化鋅薄膜應為單晶域成長之單晶。

6-3.3 原子力顯微鏡(AFM)分析

為了解所成長之 m 面氧化鋅薄膜其表面形貌狀況，以原子力顯微鏡掃描分析之。圖 6-7 為 m 面氧化鋅薄膜表面之 AFM 影像。如圖所示，所成長之 m 面氧化鋅薄膜其表面呈條狀成長，顯示此氧化鋅應為單晶域成長。此與 RHEED pattern 分析為二重對稱結論相呼應。另外經擇區統計其平均粗糙度(RMS)約為 3.0 nm，可藉由調整成

長參數來降低 RMS 值。圖中存在有些許大尺寸粒子，可能來自於 PLD 成長法常見的靶材濺射現象，droplets。

6-3.4 穿透式電子顯微鏡分析

為探討(112)LaAlO₃ 與 m 面氧化鋅之間其微觀結構關係，以截面 TEM 分析之。圖 6-8(a)為沿著<0001>ZnO 之 bright field TEM 影像。如圖所示，氧化鋅厚度約為 180 nm 並且薄膜與基板間界面清晰，並無界面層存在。顯示此 LAO(112)基板於 800°C 成長條件下與氧化鋅之熱穩定性極佳。圖 6-8(b)為薄膜與基板之擇區繞射圖。如圖所示，所選定之區域其繞射點均可對應於<0001>_{ZnO} 及< $\bar{1}10$ >_{LAO} zone 軸之繞射圖。所有繞射點均清晰呈現，並無其他繞射點出現。表示此氧化鋅薄膜為單晶成長，且薄膜與基板之間應無界面層存在。另外可由繞射點確認其 in-plane 磊晶關係為： $(10\bar{1}0)_{\text{ZnO}} // (112)_{\text{LAO}}$ ； $(11\bar{2}0)_{\text{ZnO}} // (\bar{1}\bar{1}1)_{\text{LAO}}$ 以及 $[0001]_{\text{ZnO}} // [\bar{1}10]_{\text{LAO}}$ 。

圖 6-9(a)為以 $[0001]_{\text{ZnO}}$ zone 軸方向觀察之高解析截面 TEM 分析影像。如圖所示，氧化鋅薄膜與 LAO 基板間之界面清晰，確無界面層存在。顯示以此(112)LAO 基板成長之氧化鋅，因此基板之熱穩定性極佳，是為優良之基板。另外，圖 6-9(b)為高解析截面 TEM 影像之反快速傅利葉轉換圖(Inverse Fast Fourier Transformation,

IFFT)。圖中界面區之晶格排列幾乎完美接合，並無觀察到差排(misfit dislocations)存在。這是由於此方向 ZnO 與基板之晶格不匹配度非常小(僅 0.9%)，因此差排密度非常低，以致幾乎無法觀察到。

6-3.5 光致螢光光譜分析

接著，以室溫之光致螢光光譜(PL)分析此 m 面氧化鋅其光學性質。如圖 6-10 所示，主峰位置在 3.28eV，此為對應之近能隙邊緣(near band edge)能階躍遷所致。在未摻雜之情況下，可能是成長溫度較高導致有較深之雜質能階(impurity level)，使得主峰能量往低能位移。另外在 2.0~2.3eV 區間有缺陷導致之綠光位移現象，顯示此樣品之成長條件並未優化，值得繼續進行一系列成長參數研究。

由以上結果顯示，利用基板工程觀念設計出適合成長非極性m面氧化鋅之LAO(112)基板，與實際成長實驗相吻合。這提供一個重要訊息，就是：可能鈣鈦礦(perovskite)結構之晶體，只要具有高熱穩定性，透過基板工程觀念設計其偏切面，即可建構出符合非極性晶面氧化鋅或氮化鎵成長之平台。

6-4 結論

以基板工程觀念於鋁酸鋇單晶進行偏切 35.26° ，建構出(112)晶面，可作為成長 m 面氧化鋅之平台。此基板與 m 面氧化鋅有最低之晶格常數不匹配度，分別為 2.9 % ($//c_{\text{ZnO}}$)及 0.9% ($\perp c_{\text{ZnO}}$)。經由以雷射鍍膜磊晶成長驗證，並透過 X 光繞射分析、RHEED 及 AFM 表面分析確認所成長之氧化鋅晶面為純相(10 $\bar{1}$ 0)單晶。以穿透式電子顯微鏡截面分析其微觀結構，推論出薄膜與基板之磊晶關係為： $(10\bar{1}0)_{\text{ZnO}} // (112)_{\text{LAO}}$ ； $(11\bar{2}0)_{\text{ZnO}} // (\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{\text{LAO}}$ 以及 $[0001]_{\text{ZnO}} // [\bar{1}10]_{\text{LAO}}$ 。另外，以 PL 分析其光學性質其 NBE 峰值為 3.28 eV，與其他 a 面氧化鋅之結果相當，但仍須繼續進行成長條件優化研究。

由以上實驗結果可支持，(112)面鋁酸鋇單晶基板是成長非極性(10 $\bar{1}$ 0) ZnO 晶面有應用潛力之基板。同時，透過基板工程觀念設計其偏切面，只要具有高熱穩定性之鈣鈦礦(perovskite)結構晶體，應可設計建構出晶格常數接近，符合非極性晶面氧化鋅成長之平台。這在目前合適基板闕如之情況下，提供了更寬廣之材料選擇。

6-5 參考文獻

- [1] P. Waltereit, O. Brandt, A. Trampert, H. T. Grahn, J. Menniger, M. Ramsteiner, M. Reiche, and K. H. Ploog, "Nitride semiconductors free of electrostatic fields for efficient white light-emitting diodes", *Nature (London)* **406**, 865 (2000)

[2] M. C. Schmidt, K.-C. Kim, H. Sato, N. Fellows, H. Masui, S. Nakamura, S. P. DenBaars, and J. S. Speck, " *High Power and High External Efficiency m-Plane InGaN Light Emitting Diodes*", Jpn. J. Appl. Phys., Part 2 **46**, L126 (2007)

[3] K.-C. Kim, M. C. Schmidt, H. Sato, F. Wu, N. Fellows, M. Saito, J. S. Speck, S. Nakamura, and S. P. DenBaars, " *Improved electroluminescence on nonpolar m-plane InGaN/GaN quantum wells LEDs*", Phys. stat. sol. (RRL) **1**, 125 (2007)

[4] Jens Rass, Tim Wernicke, Wolfgang G. Scheibenzuber, Ulrich T. Schwarz, Jan Kupec, Bernd Witzigmann, Patrick Vogt, Sven Einfeldt, Markus Weyers, and Michael Kneissl, " *Polarization of eigenmodes in laser diode waveguides on semipolar and nonpolar GaN*", Phys. stat. sol. RRL **4**, No. 1–2, 1–3 (2010)

[5] H. Behmenburg, T. C. Wen, Y. Dikme, C. Mauder, L. Rahimzadeh Khoshroo, M. M. C. Chou, M. V. Rzheutskii, E. V. Lutsenko, G. P. Yablonskii, J. Woitok, H. Kalisch, R. H. Jansen and M. Heuken, " *m-plane GaN/InGaN/AlInN on LiAlO₂ grown by MOVPE*", Phys. stat. sol. (b) **245**, No. 5, 893–895 (2008)

[6] Y. S. Cho, Q. Sun, I.-H. Lee, T.-S. Ko, C. D. Yerino, J. Han, B. H. Kong, H. K. Cho, and S. Wang, " *Reduction of stacking fault density in m-plane GaN grown on SiC*", Appl. Phys. Lett. **93**, 111904 (2008)

[7] J. Zúñiga-Pérez, V. Muñoz-Sanjosé, E. Palacios-Lidón and J. Colchero, " *Facets evolution and surface electrical properties of nonpolar m-plane ZnO thin films*", Appl. Phys. Lett. **88**, 261912 (2006)

[8] Takumi Moriyama and Shizuo Fujita, " *Growth Behavior of Nonpolar ZnO on M-plane and R-plane Sapphire by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy*", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 44, No. 11, 7919–7921 (2005)

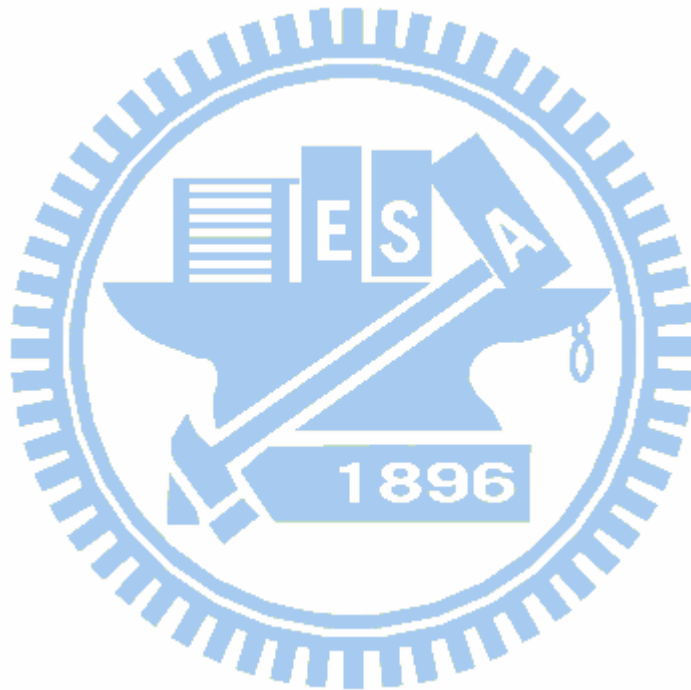


表 6-1、不同偏切面所對應之角度、延伸長度及與 m 面 ZnO 之晶格不匹配度關係

偏切角	晶面	$R = \sqrt{2} a / \cos \theta$	lattice mismatch (with m - ZnO)
19.47°	(114)	5.685 Å	14.30% (⊥ C)
25.24°	(113)	5.927 Å	9.63% (⊥ C)
35.26°	(112)	6.566 Å	0.9% (⊥ C)



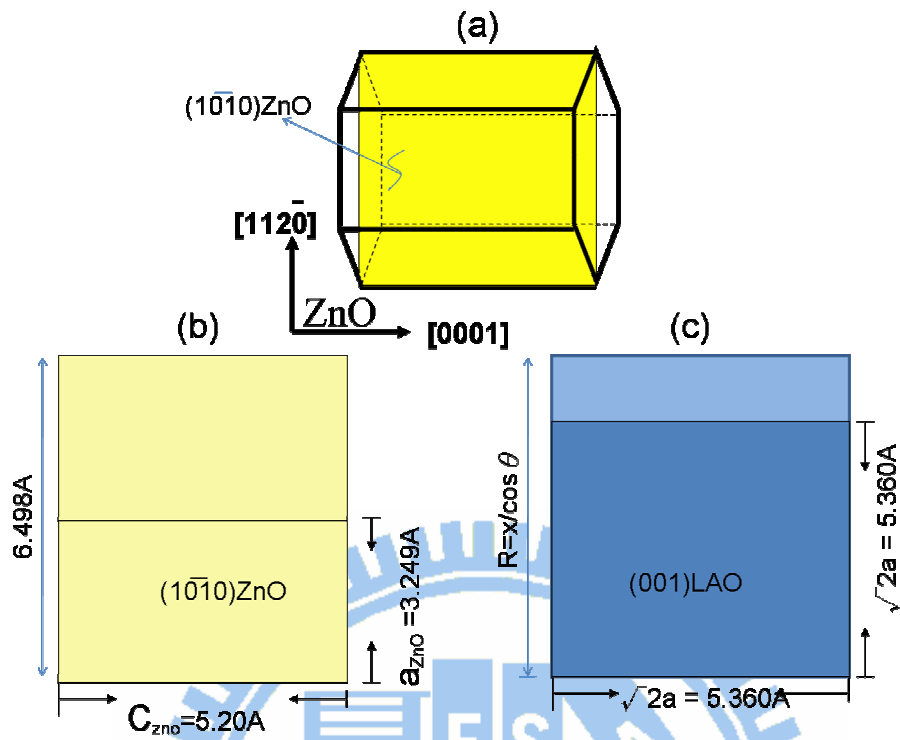


圖 6-1.(a) m 面氧化鋅於六方晶結構晶面示意圖，(b) m 面氧化鋅之單元尺寸示意圖；(c)由(001)LAO 出發以偏切方式延伸其一軸之長度為 $x/\cos\theta$ 。

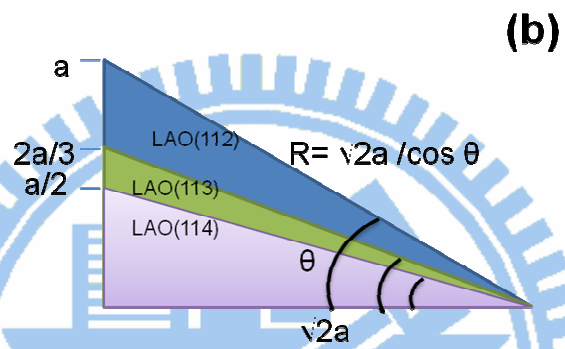
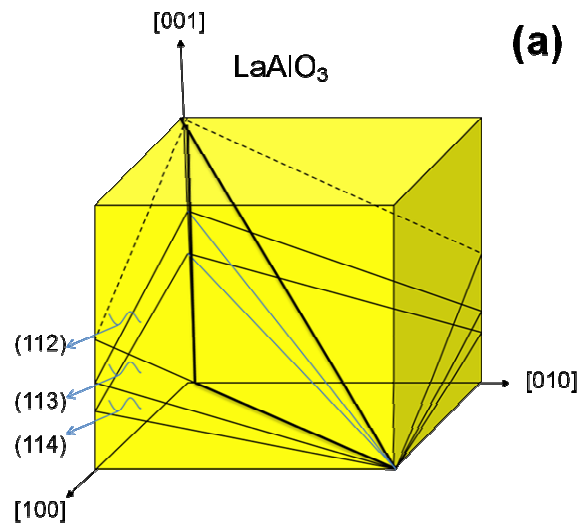


圖 6-2. 鋁酸釶單晶之(a)不同偏切面示意圖；(b)各偏切面之側視圖及所對應之物理尺寸。

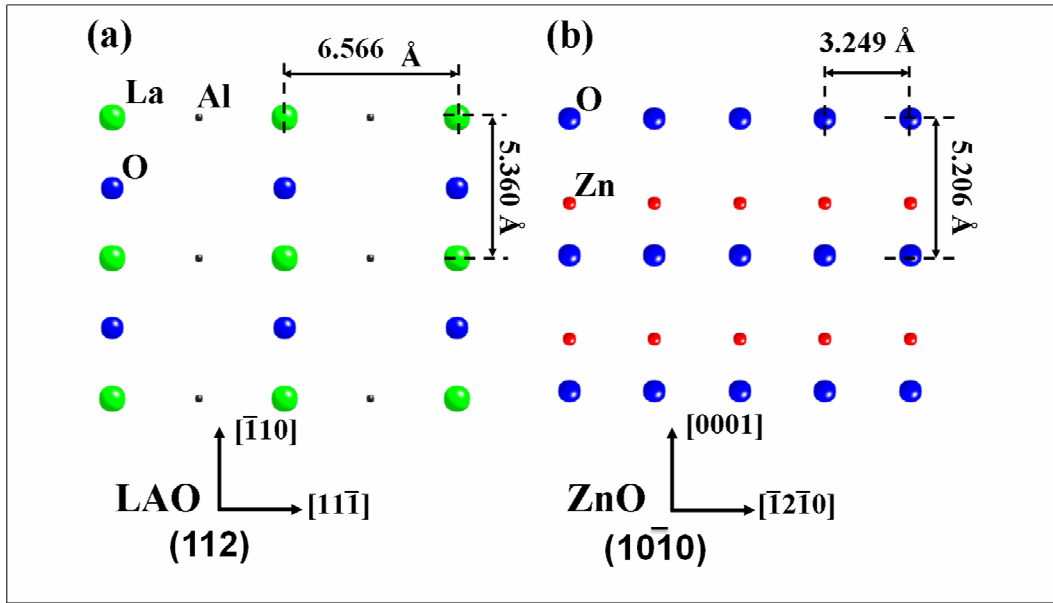
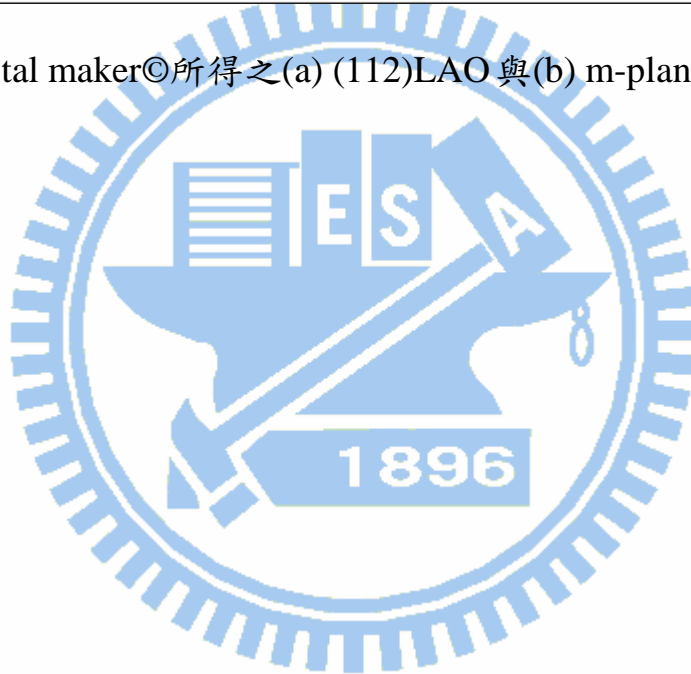


圖 6-3.以 crystal maker©所得之(a) (112)LAO 與(b) m-plane ZnO 其原子排列關係。



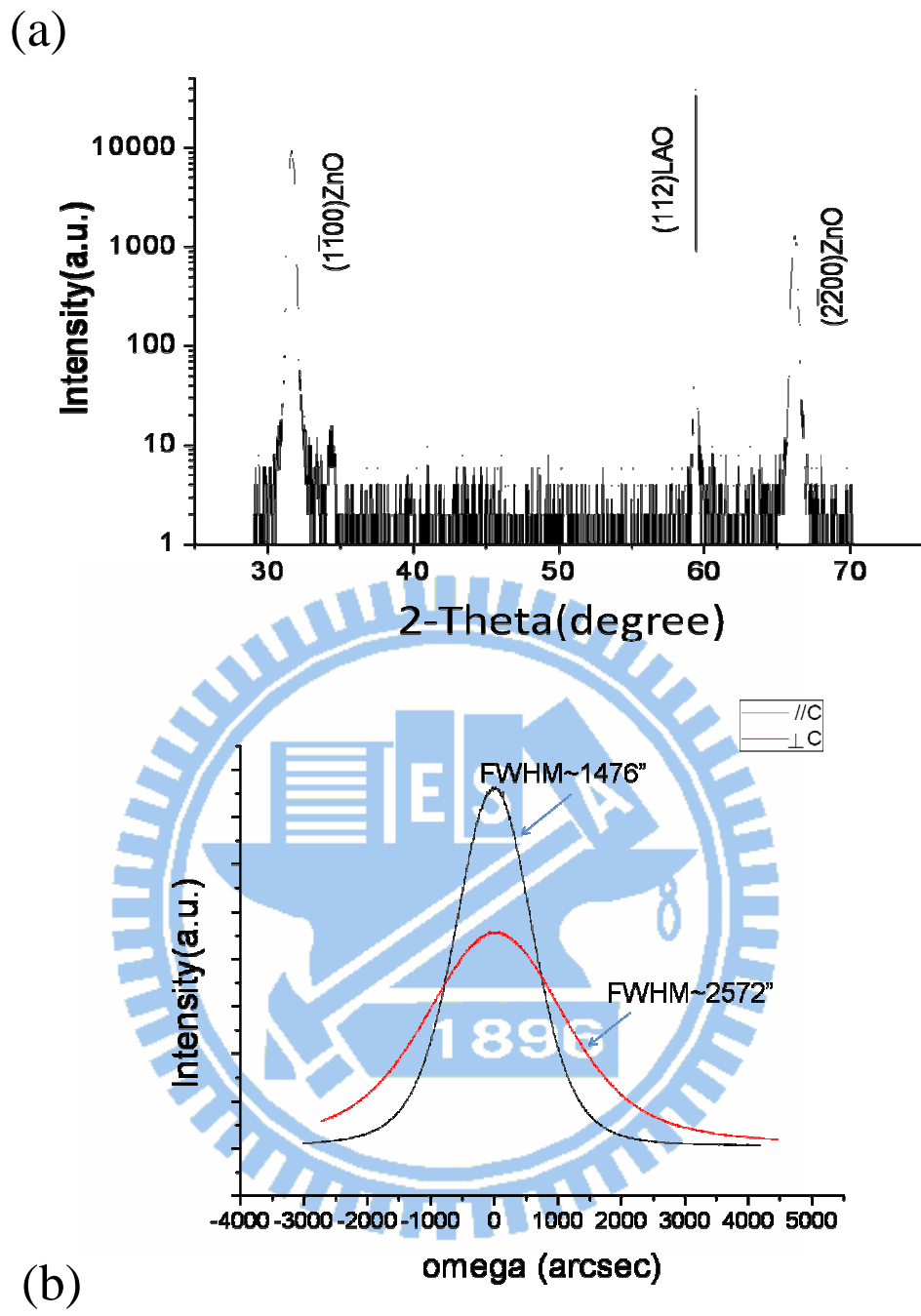


圖 6-4. ZnO 成長於(112)LAO 基板其 XRD (a) θ -2 θ 掃描與(b)平行與垂直於 C ZnO 之 XRD ω 掃描(rocking curve)圖。

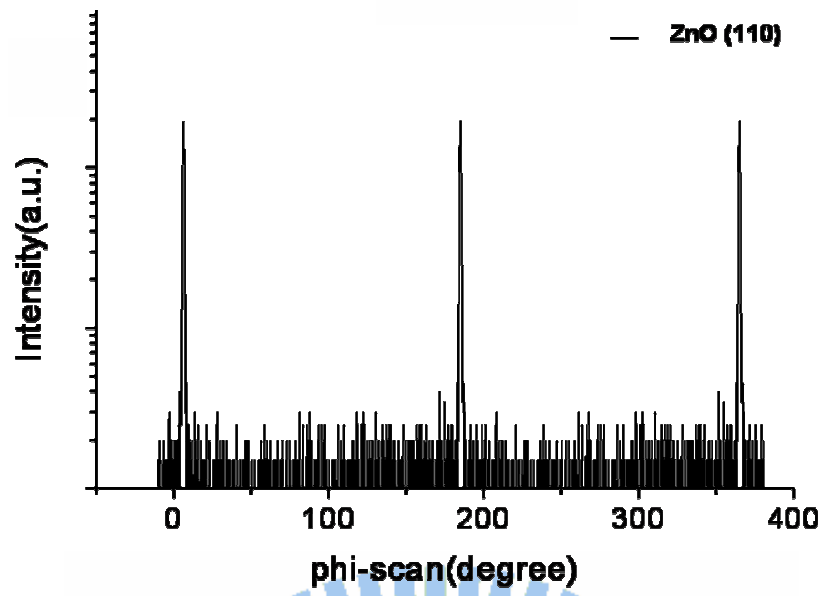


圖 6-5. ZnO 成長於(112)LAO 基板其 XRD 之 ϕ -掃描圖譜。



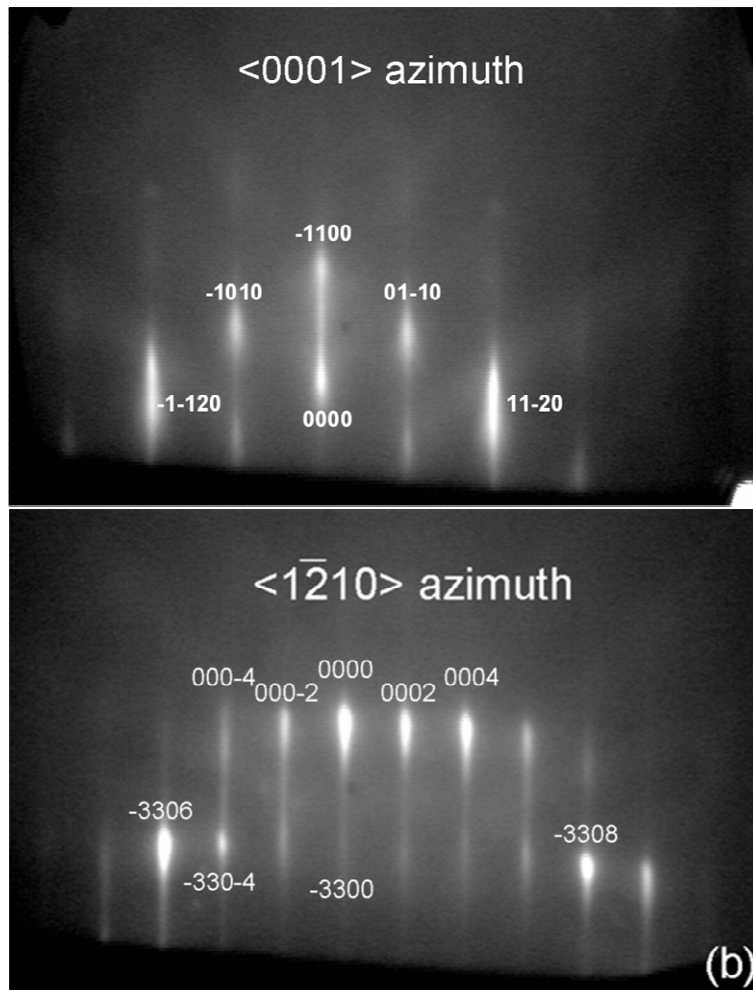


圖 6-6. ZnO 成長於(112)LAO 基板其 (a)為電子束沿著<0001>ZnO 入射；(b)為電子束沿著<1 $\bar{2}$ 10>ZnO 入射之 RHEED 繞射圖。

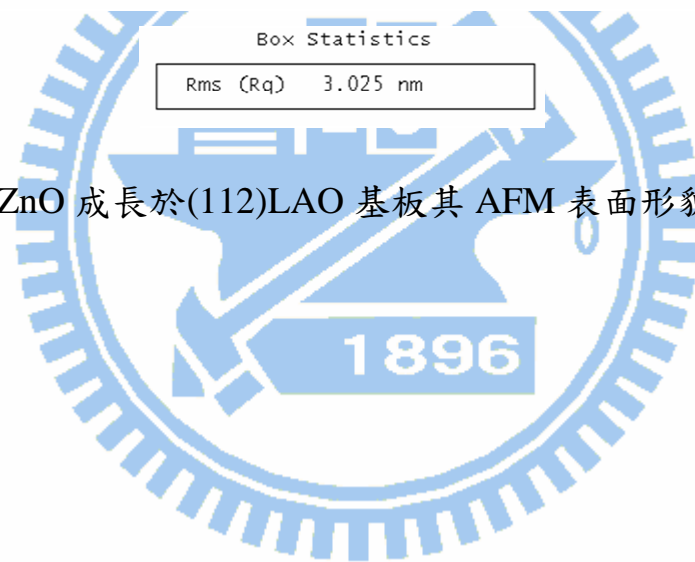
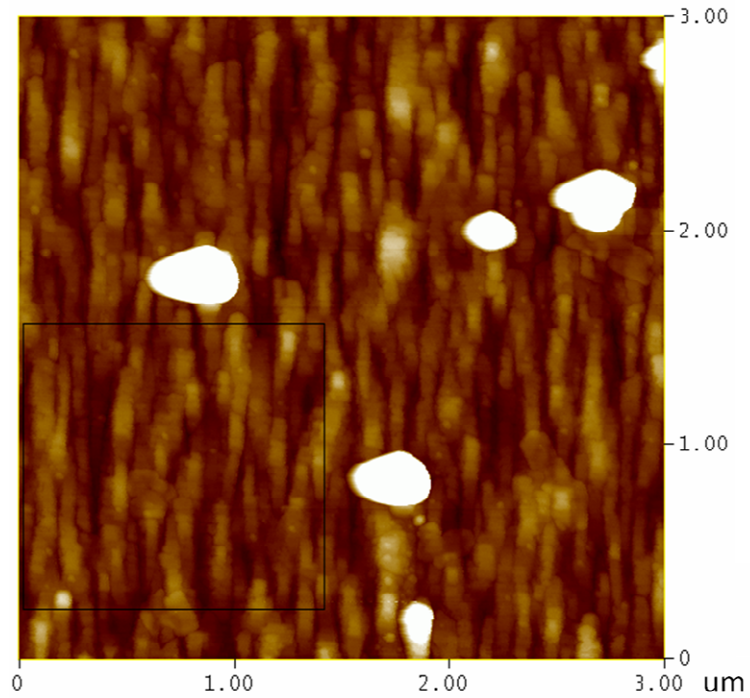


圖 6-7. ZnO 成長於(112)LAO 基板其 AFM 表面形貌影像。

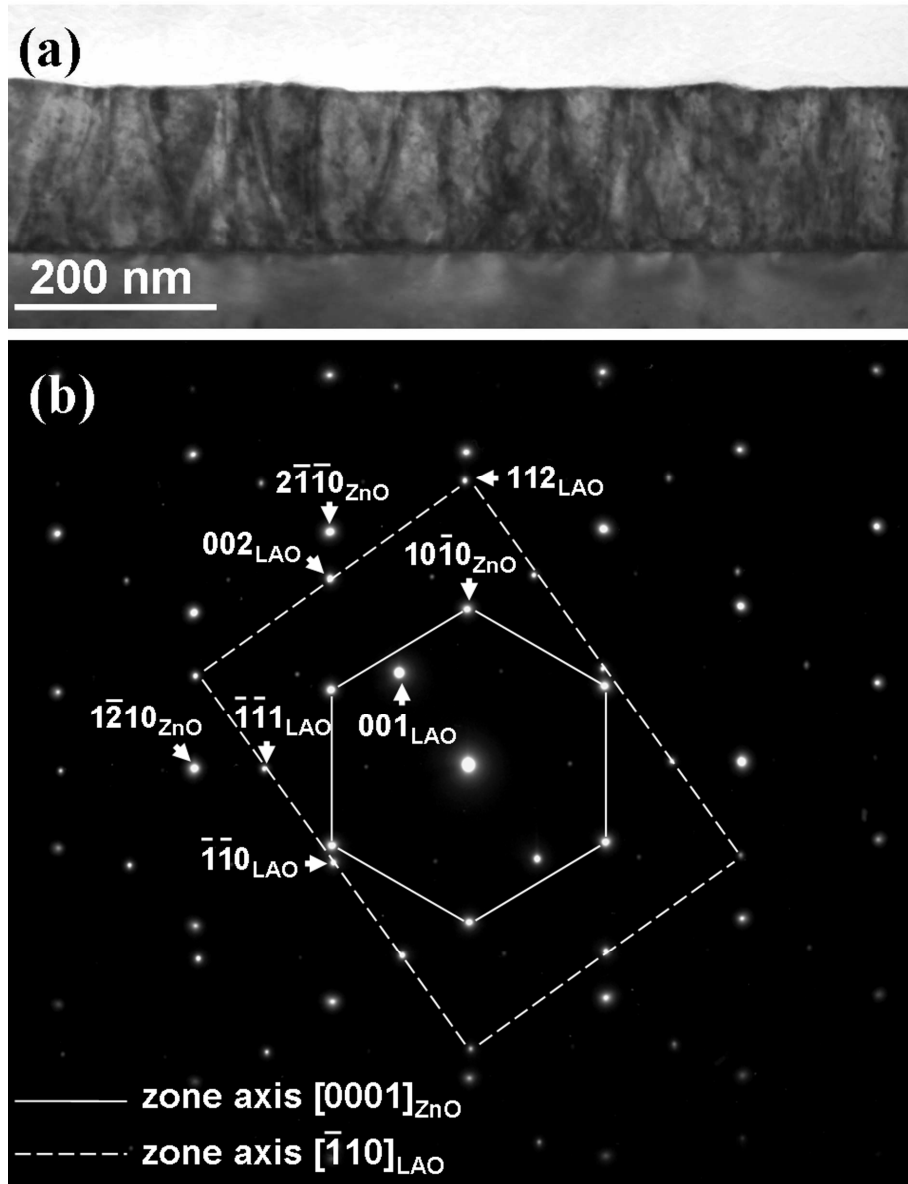


圖 6-8. ZnO 成長於(112)LAO 基板其穿透式電子顯微鏡截面分析。(a) 為沿著 $\langle 0001 \rangle_{\text{ZnO}}$ 之 BF 截面影像；(b)為擇區繞射圖。

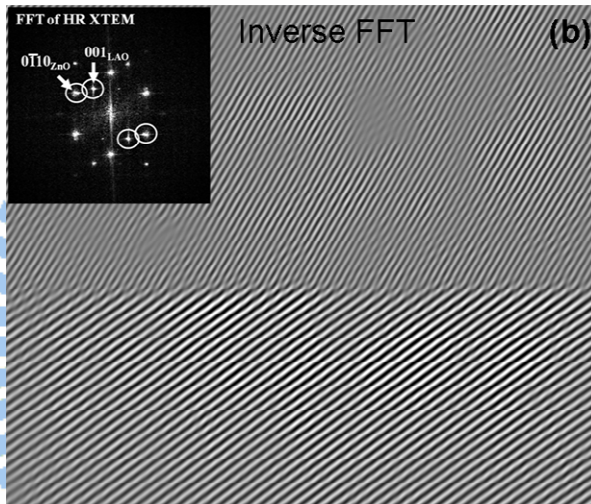
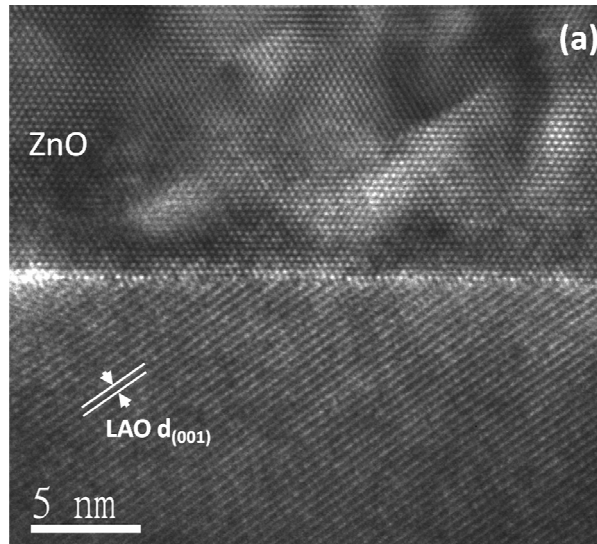


圖 6-9.(a)ZnO 薄膜與(112)LAO 基板沿著 $\langle 0001 \rangle_{\text{ZnO}}$ 之高解析穿透式電子顯微鏡截面分析影像；(b)為(a)之反快速傅利葉轉換圖。

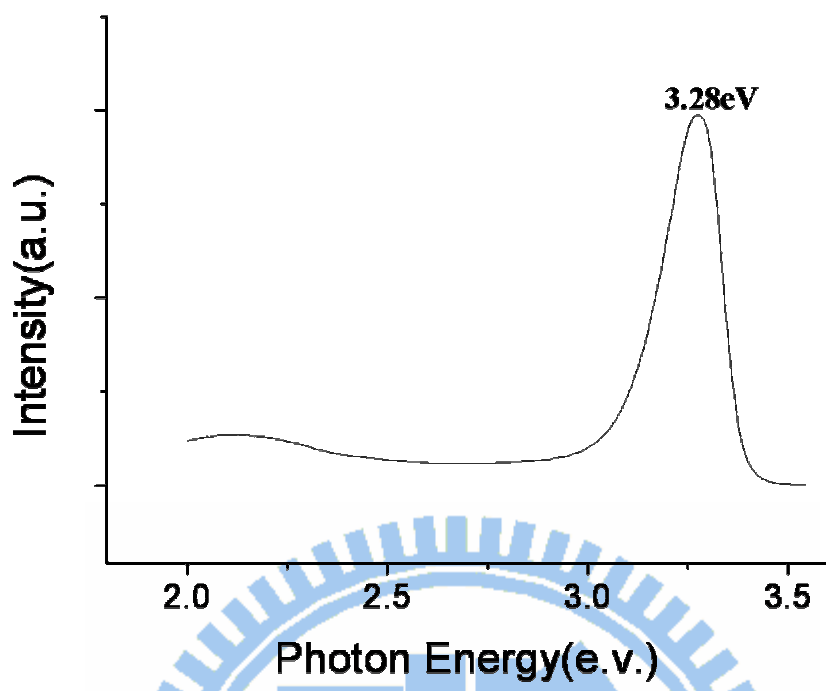
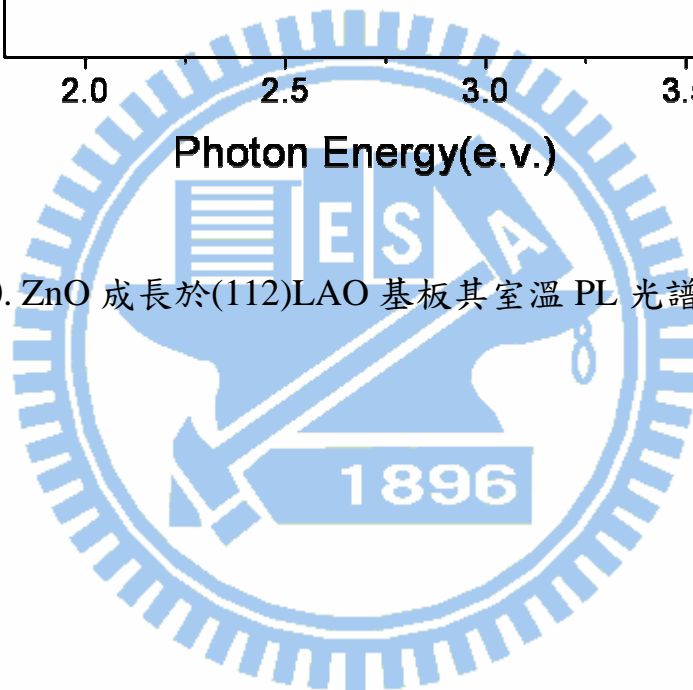


圖 6-10. ZnO 成長於(112)LAO 基板其室溫 PL 光譜分析。



第七章

綜合結論與未來展望

7-1 綜合結論

本論文研究主要以鋁酸釧單晶材料為主體，由基板工程觀念出發，設計出適合成長非極性氧化鋅之基板，並以 PLD 技術實際驗證其可行性。以下分為三部份來做總結：

7-1.1 於(001)面鋁酸釧單晶基板成長氧化鋅之研究

1. 以 XRD 2θ 分析確認於 LaAlO_3 (001)面基板，可成功成長出純質 a-plane ZnO。並經 XRD φ 角掃描、RHEED、AFM 分析明顯觀察到，此 a-plane ZnO 呈現 L-型特徵之形貌且以兩種晶域結構共存成長。

2. TEM SAD 分析可確定其薄膜內面(in-plane)之成長排列關係為：

$[0001]_{\text{ZnO}} // [1\bar{1}0]_{\text{LAO}}$ 以及 $[1\bar{1}00]_{\text{ZnO}} // [1\bar{1}0]_{\text{LAO}}$ 。

3. 此 a-plane ZnO 以室溫 PL 分析呈現強度高之 NBE 值於 3.30 eV ；

FWHM~112meV。並且無明顯之綠光發射訊號。

4. 在成長溫度效應方面，於 $T_s = 300\sim 750^\circ\text{C}$ 溫度範圍內可得純相之

a-plane ZnO。而 $T_s = 150^\circ\text{C}$ 條件則明顯形成 c 面與 a 面共存之多晶型

態。這主要是(001)LaAlO₃ 基板表面原子結構隨溫度轉變所致。同時，

成長溫度愈高其 a-plane ZnO XRC 之 FWHM 愈低，但是 $T_s = 850^\circ\text{C}$

成長條件仍然有些許 c-軸之氧化鋅存在。

7-1.2 於(114)面鋁酸鋁單晶基板成長氧化鋅之研究

將(001) LaAlO₃ 基板沿著 $\langle 110 \rangle$ 方向作偏切 19.47° ，即(114)面，以延伸單方向基板表面原子間距，消除基板之方形對稱性。經計算此基板與 a-plane ZnO 有最低之晶格常數不匹配度，1.02% ($\perp C_{\text{ZnO}}$)。以 PLD 技術於(114)LaAlO₃ 基板進行成長驗證其結果如下：

1. 所成長之 ZnO 經 AFM 分析之發現表面呈現長條狀。並以 RHEED 證實為二重對稱之單晶域成長。由 RHEED patterns 顯示此氧化鋅雖然其 c 軸平行於基板表面成長，但其 a 軸與基板垂直方向呈一角傾斜。

2. 經 XRD $\omega/2\theta$ 分析其氧化鋅與基板之磊晶關係，可以確定為：

$(001)_{\text{LAO}} // (11\bar{2}0)_{\text{ZnO}}$ 且 $(112)_{\text{LAO}} // (10\bar{1}0)_{\text{ZnO}}$ 。

3. 成長之薄膜經橫截面 TEM 擇區繞射分析，確定此非極性氧化鋅之晶面為 $(13\bar{4}0)$ 。這是目前發表文獻中從未討論過的非極性晶面。

4. 由室溫 PL 分析測得此非極性晶面之 NBE 值為 3.29 eV，且半高寬在成長條件未優化下可達 87.5 meV。同時確認其兩吋直徑範圍內之優異均勻性，由此可說明 $(11\bar{4})\text{LaAlO}_3$ 基板在成長非極性氧化鋅方面深具實用之潛力。

7-1.3 於 $(11\bar{2})$ 面鋁酸銲單晶基板成長氧化鋅之研究

將 (001) LaAlO_3 基板沿著 $\langle 110 \rangle$ 方向作偏切 35.26° ，即 $(11\bar{2})$ 面，以延伸單方向基板表面原子間距，使之與 m 面氧化鋅 $(10\bar{1}0)$ 有最低之晶格常數不匹配度，分別為 2.9% ($//c_{\text{ZnO}}$) 及 0.9% ($\perp c_{\text{ZnO}}$)。於此基板同樣以 PLD 技術實際驗證其成長 m -plane ZnO 之可行性：

1. 經 AFM 分析發現表面呈現條狀成長，且 RHEED 分析顯示二重對稱，顯示此氧化鋅薄膜為單晶域成長。
2. 由 XRD 2θ 與 ϕ 角掃描分析，確定所成長之氧化鋅薄膜為 m -plane 相之單晶。

3. 以橫截面 TEM 分析證實此氧化鋅薄膜為單晶成長，且並無界面層存在。由擇區繞射分析確定此氧化鋅與基板之磊晶結構關係為： $(10\bar{1}0)_{\text{ZnO}} // (112)_{\text{LAO}}$ ； $(11\bar{2}0)_{\text{ZnO}} // (\bar{1}\bar{1}1)_{\text{LAO}}$ 以及 $[0001]_{\text{ZnO}} // [\bar{1}10]_{\text{LAO}}$ 。
4. 由室溫之光致發光(PL)分析測得此非極性晶面之能隙躍遷 (band edge emission, NBE) 峰值為 3.28 eV。

由以上結果分析與討論顯示，(112)面鋁酸鋇單晶基板是成長非極性 $(10\bar{1}0)$ ZnO 晶面，具有應用潛力之基板。

綜合上述之結論，可說明透過基板工程觀念設計其偏切面在鋁酸鋇單晶上可得到成長非極性氧化鋅之基板。更進一步，也許只要選擇對的氧化物單晶，如具有高热穩定性之鈣鈦礦(perovskite)結構晶體，設計特定切面使其晶格常數接近，應可有彈性的建構出符合非極性晶面氧化鋅成長之基板平台，不致於受制於現有之基板。這對未來異質磊晶成長非極性氧化鋅應用上，開闢了更寬廣的路。

7-2 未來展望

本論文主要討論以 PLD 法於鋁酸鋇單晶基板進行非極性晶面氧化鋅之成長與微觀結構分析。為找尋更適合成長非極性晶面氧化鋅之基板，藉由基板工程觀念，於鋁酸鋇單晶設計出(114)及(112)面等晶

面。同時以 PLD 法實際驗證本構想之可行性。然而在這過程中，因為時間因素，主要以成長來展示其可行，尚無法全面進行相關成長之研究與探討，特別是在品質提昇方面尚需做完整研究。

本領域在未來之展望，將於以下說明並提供參考：

1. LAO(001):

進行成長參數優化使得 a 面氧化鋅品質、平整度等提昇，並可朝 a 面 ZnMgO/ZnO 量子井結構成長進行研究。

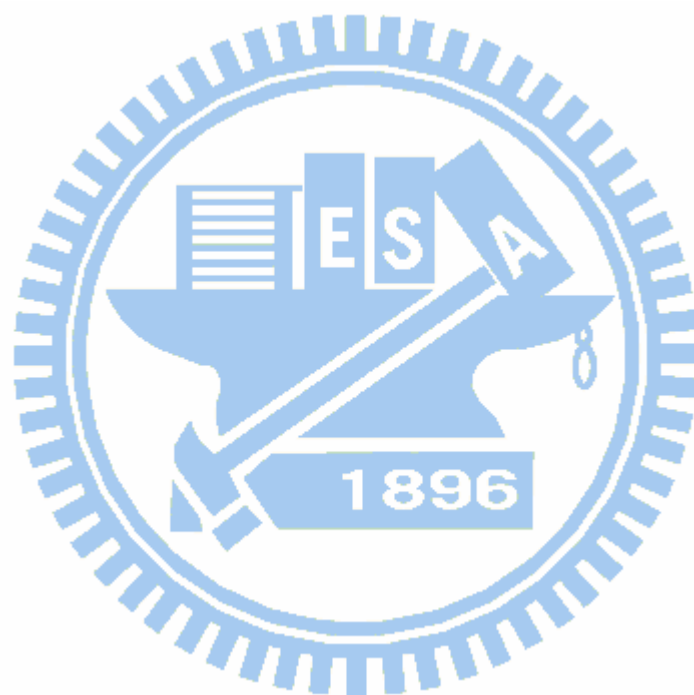
2. LAO(114):

相關成長參數及影響變因之研究以提昇(114)ZnO 之品質。由於此晶面為全新未發表過之非極性晶面，光學性質、微觀結構及缺陷類型均急需投入探討。

3. LAO(112):

由於此基板的晶格常數與 m 面氧化鋅相當匹配，目前所成長之 m-ZnO 品質上仍有改善空間。急需針對成長參數之影響變因進行探討，使 m-ZnO 品質得以提昇。另外目前尚無 m 面 ZnMgO/ZnO 量子井相關研究被報導，因此若能掌握 ZnO 及 ZnMgO 成長參數而進行優化，應可跨入關於 m 面 ZnMgO/ZnO 量子井相關研究。

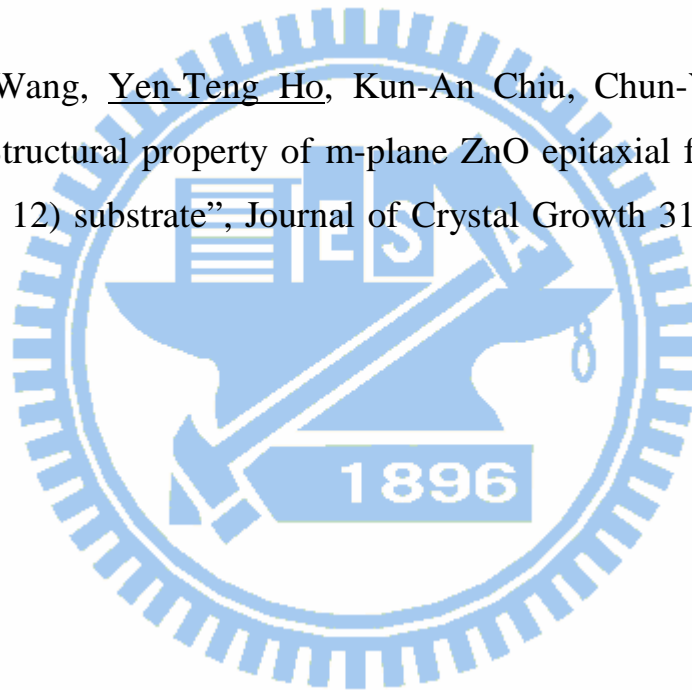
除上述之部份外，近年來 GaN 材料在固態發光領域大放異彩，惟非極性晶面之異質磊晶同樣因無合適之基板，導致其品質尚未能達工業化之要求。透過本研究於 ZnO 之成果或許能以 ZnO 作為緩衝層或直接成長 nonpolar GaN 於(112)LAO、(114)LAO 基板，以突破其異質磊晶之瓶頸。之前曾直接或以 ZnO 作為緩衝層於(001)LAO 基板成長出 a-plane GaN，其結果請參閱附錄一及二。



發表文獻

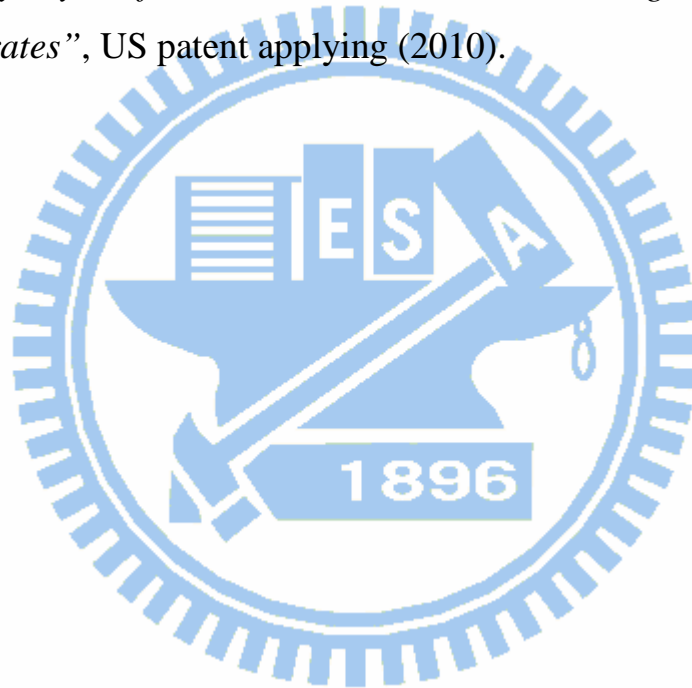
1. Jr-Sheng Tian, Mei-Hui Liang, Yen-Teng Ho, Yuan-An Liu, Li Chang,” *Growth of a-plane ZnO thin films on LaAlO₃(100) substrate by metal-organic chemical vapor deposition*”, Journal of Crystal Growth **310**, 777–782 (2008)
2. Yen-Teng Ho, Wei-Lin Wang, Chun-Yen Peng, Mei-Hui Liang, Jr-Sheng Tian, Chih-Wei Lin, and Li Chang,” *Growth of nonpolar (11-20)ZnO films on LaAlO₃(001) substrates*”, Applied Physics Letters **93**, 121911 (2008)
3. Yen-Teng Ho, Mei-Hui Liang, Feng-Ke Hsiao, Wei-Lin Wang, Chun-Yen Peng, Wei-Da Chen, Wei-I Lee, Li Chang,” *Non-polar a-plane GaN grown on LaAlO₃(001) substrate by pulsed laser deposition*”, Journal of Crystal Growth **310**, 1614–1618 (2008)
4. Yen-Teng Ho, Wei-Lin Wang, Chun-Yen Peng, Wei-Chun Chen, Mei-Hui Liang, Jr.-Sheng Tian, and Li Chang,” *Epitaxy of m-plane ZnO on (112) LaAlO₃ substrate*”, Physica Status Solidi RRL **3**, 109–111 (2009)
5. Yen-Teng Ho, Wei-Lin Wang, Chun-Yen Peng, Wei-Chun Chen, Mei-Hui Liang, Jr-Sheng Tian, Li Chang,” *Substrate engineering of LaAlO₃ for non-polar ZnO growth*”, Thin Solid Films **518**, 2988–2991 (2010)

6. Wei-Lin Wang, Yen-Teng Ho, Mei-Hui Liang, Chun-Yen Peng, Li Chang,” The influence of inserted ZnO under layer on the growth behavior of a-plane GaN on(001)LaAlO₃”, Journal of Crystal Growth 312, 1175–1178 (2010)
7. Wei-Lin Wang, Chun-Yen Peng, Yen-Teng Ho, Li Chang,” Microstructure of a-plane ZnO grown on LaAlO₃ (001)”, Thin Solid Films 518, 2967–2970 (2010)
8. Wei-Lin Wang, Yen-Teng Ho, Kun-An Chiu, Chun-Yen Peng, Li Chang,” Structural property of m-plane ZnO epitaxial film grown on LaAlO₃(1 12) substrate”, Journal of Crystal Growth 312, 1179–1182 (2010)



發表專利

1. 張立、何焱騰,”以單晶氧化物作為基板成長纖鋅礦結構半導體非極性m面磊晶層之方法”,中華民國專利(98年申請中)
2. Li Chang and Yen-Teng Ho, “*Method for growing non-polar m-plane epitaxy layer of wurtzite semiconductors on single crystal oxide substrates*”, US patent applying (2010).



附錄一

以 PLD 技術於(001)LaAlO₃ 成長 a-plane GaN

基於於第四章成功成長出純質之 a-Plane ZnO，由於 ZnO 與 GaN 之結構相似，因此直接於採用 HVPE 法生產之 GaN 多晶靶材(純度 99.9%)於 PLD-500 系統成長 GaN/ (001)LAO。相關分析結果如下：

1.成長條件:

KrF 雷射照度:500mJ laser/3Hz/25ns,

PN₂=20mTorr；Ts=750°C，成長時間 20min

Split condition: With N₂/ N₂ ECR plasma

基板:2” (001)LaAlO₃ 雙面拋光晶片

2.XRD 分析:

如圖 A-1(a)所示，GaN 直接成長於(001)LaAlO₃ 基板，雖然 $(11\bar{2}0)$ GaN 是主的 XRD 訊號但仍有強度不能忽略之(0001)GaN 訊號。顯示結晶品質有待改善。而增加 N₂ ECR Plasma 補充 N 所成長之 a-plane GaN 結晶品質有大幅提昇，如圖 A-1(b)所示。因此增加 N₂ ECR plasma 在 PLD 成長 GaN 時有明顯之輔助效果。

2. RHEED 分析：

在完成上述 GaN 成長後以 in-situ RHEED 分析試片表面如圖 A-2(a)(b)所示其 RHEED Patterns 顯示只以 N₂ 背景氣成長之 a-plane GaN 呈點狀顯示該條件下為 3D 成長(如圖 A-2(a))。N₂ ECR plasma 之試片其 RHEED pattern 明顯看出較其繞射點朝線狀發展，表面平整度應有改善。

3. TEM 分析：

由於增加 N₂ ECR plasma 輔助成長之 GaN 試片有較佳之品質，因此以此試片進行 TEM 截面分析。如圖 A-3(a)所示，其 BF 影像顯示其結晶品質不佳可能有界面層存在。圖 A-3(b)為 TEM 擇區繞射圖，顯示其磊晶成長關係與 ZnO 相似皆有雙晶域成長之現象。

附錄二

以 ZnO 緩衝層於(001)LaAlO₃ 成長 a-plane GaN

由於 ZnO 與 GaN 均為 Wurtzite 結構且 lattice mismatch 僅 1.8%，因此 ZnO 應可作為成長 GaN 相當有潛力之緩衝層。之前於第四章已討論成功成長出純質 a-ZnO 之成果，若於此 ZnO buffer 上成長 a-plane GaN 應可改善附錄一所討論之 GaN 品質。

1.XRD 分析：

如圖 A-4(b)所示，GaN 直接成長於(001)LaAlO₃ 基板，雖然有增加 N₂ ECR Plasma 補充 N 以改善所成長之 a-plane GaN 結晶品質。但除此之外增加 ZnO buffer，如圖 A-4(a)所示，所成長之 a-GaN 訊號明顯地大幅提昇。顯示即使是非極性 a-plane，ZnO 是成長 GaN 優良之緩衝層材料。

2.RHEED 分析：

圖 A-5 為完成上述 GaN 成長後以 in-situ RHEED 分析試片表面之繞射圖。如圖 A-5(a)所示，其 RHEED Patterns 顯示只以 N₂ ECR plasma 而無 ZnO buffer 所成長之 a-plane GaN 呈點轉線狀，顯示該條件下仍為 3D 成長。而增加 ZnO buffer 之試片其 RHEED pattern 明顯看出較

其繞射點明顯朝線狀發展，表示 ZnO buffer 對 a-plane GaN 之成長有明顯助益。

3.AFM 分析：

圖 A-6 為比較有無 ZnO buffer 所成長之 GaN 其 AFM 表面形貌分析。如圖 A-6(a)所示，無 ZnO buffer 所成長之 a-plane GaN 其表面 rms 值約為 12.6nm。而增加 ZnO buffer 則表面 rms 值大幅降至約 2nm，如圖 A-6(b)。顯見以 ZnO buffer 可明顯改善表面平整度，此與 RHEED patterns 分析結果可相互印證。

4.TEM 分析：

由於增加 ZnO buffer 輔助成長之 GaN 試片有較佳之品質，因此以此試片進行 TEM 截面分析。如圖 A-7(a)所示，其 BF 影像顯示其 GaN 結晶品質佳且 ZnO 與 LAO 基板間應無界面層存在。圖 A-7(b) 為 TEM 擇區繞射圖，其繞射點包含 ZnO 及 GaN，顯示其磊晶成長關係皆有雙晶域成長之現象。

5.PL 量測：

為瞭解此 a-plane GaN 之發光性質，以低溫 PL 分析有無 ZnO buffer 之試片。如圖 A-7 所示，有 ZnO buffer 之樣品有明顯之螢光放射其 NBE 值為 376nm。顯示此 GaN/ZnO/LAO 試片其結晶品質佳，因此 ZnO 確實是成長 GaN 優良之緩衝層材料。

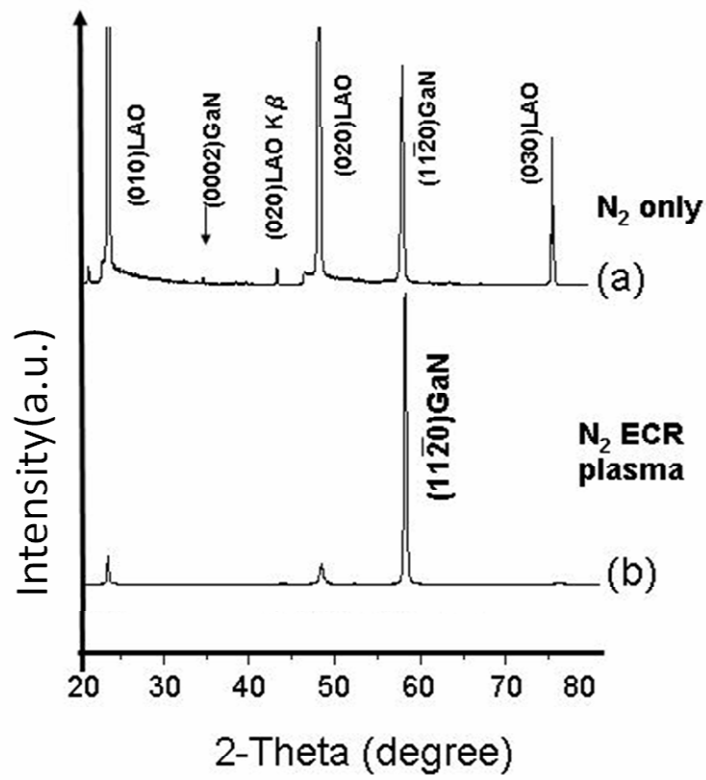


圖 A-1.以 PLD 法於(00)LaAlO₃ 成長 GaN 其 XRD 2θ 分析。(a)為只有 N₂ 下成長，(b)為增加 N₂ ECR plasma 輔助成長

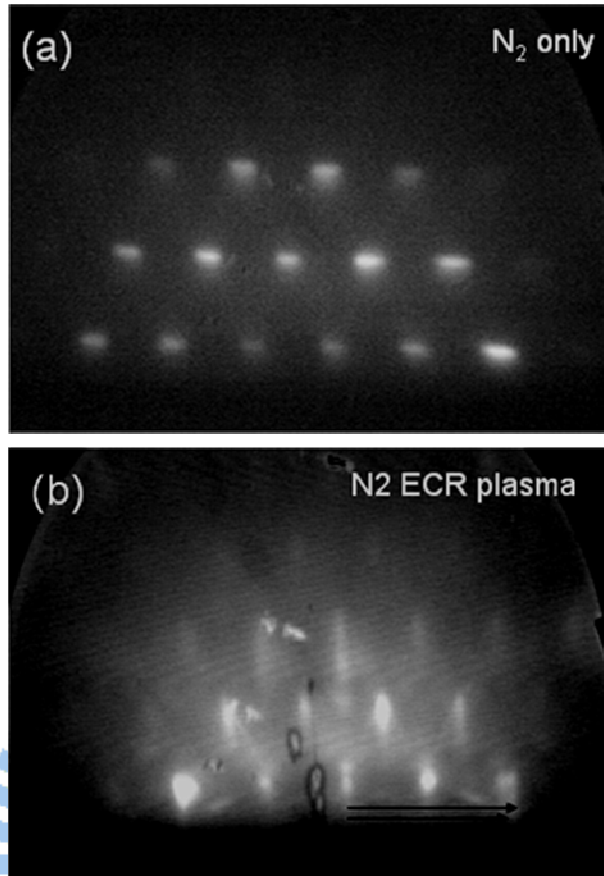
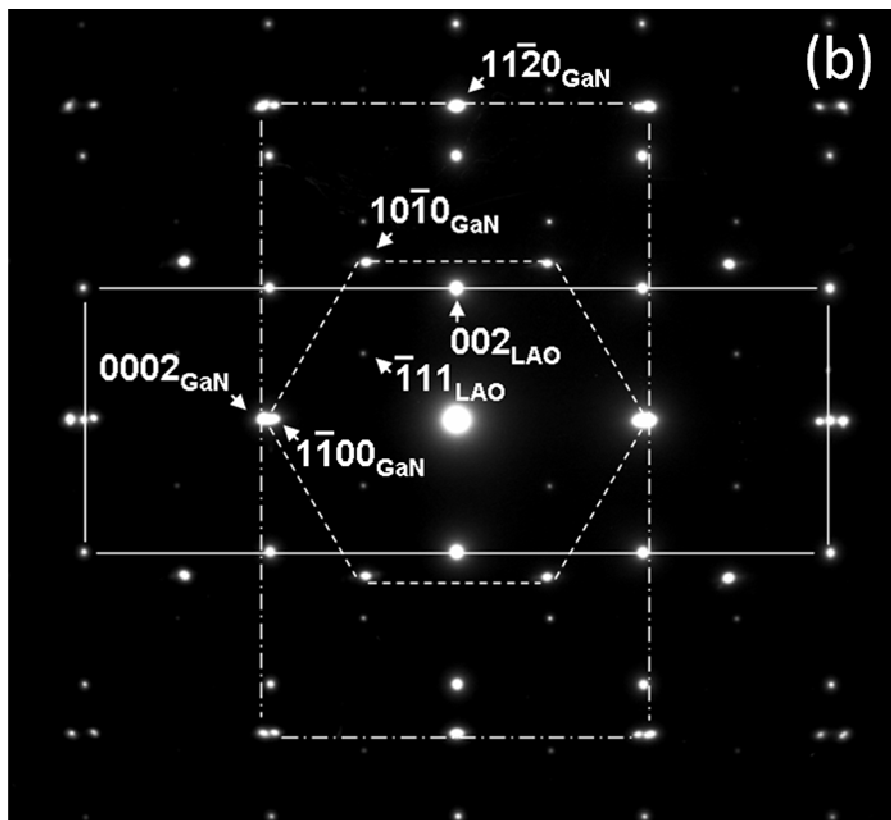
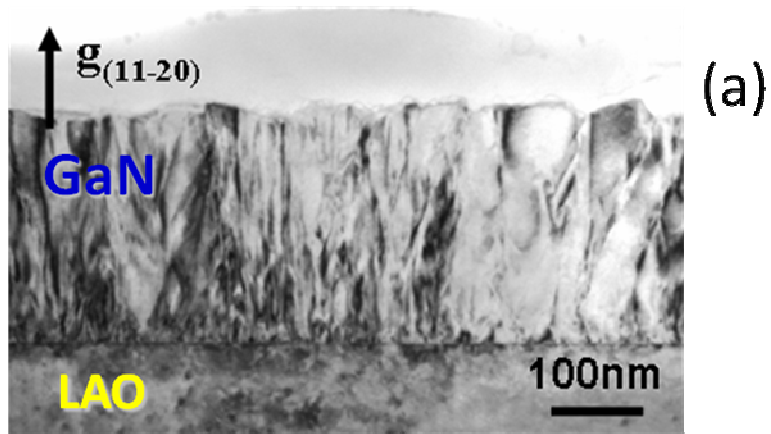


圖 A-2. 以 PLD 法於(00)LaAlO₃ 成長 GaN 其沿[110]LAO 之 RHEED patterns.(a)為只有 N₂ 下成長，(b)為增加 N₂ ECR plasma 輔助成長



- GaN with zone axis $[1\bar{1}00]$
- GaN with zone axis $[0001]$
- LAO with zone axis $[110]$

圖 A-3.增加 N2 ECR plasma 輔助成長之 GaN/LAO(001)其(a)BF TEM

分析(b)TEM 擇區繞射圖

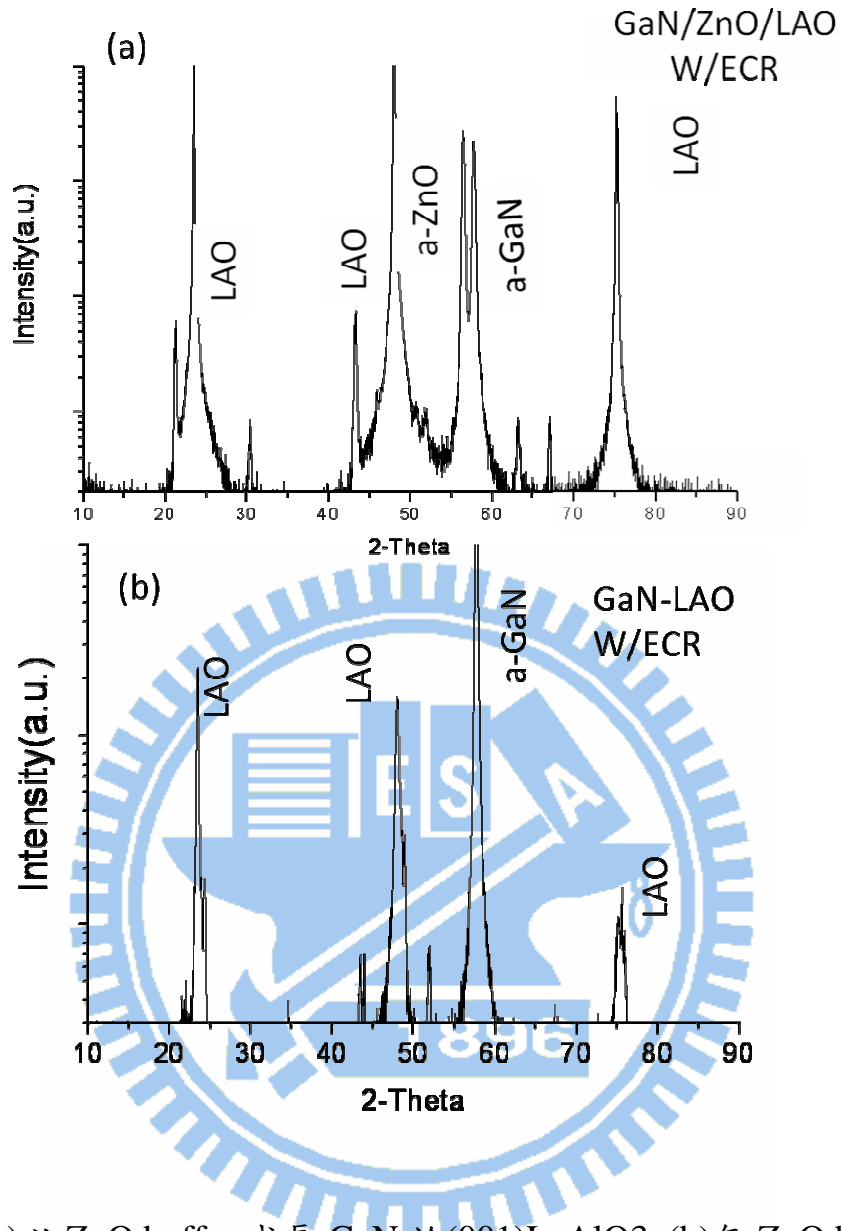


圖 A-4. (a)以 ZnO buffer 成長 GaN 於(001)LaAlO₃, (b)無 ZnO buffer

直接成長 GaN 於(001)LaAlO₃ 其 XRD 2 θ 分析

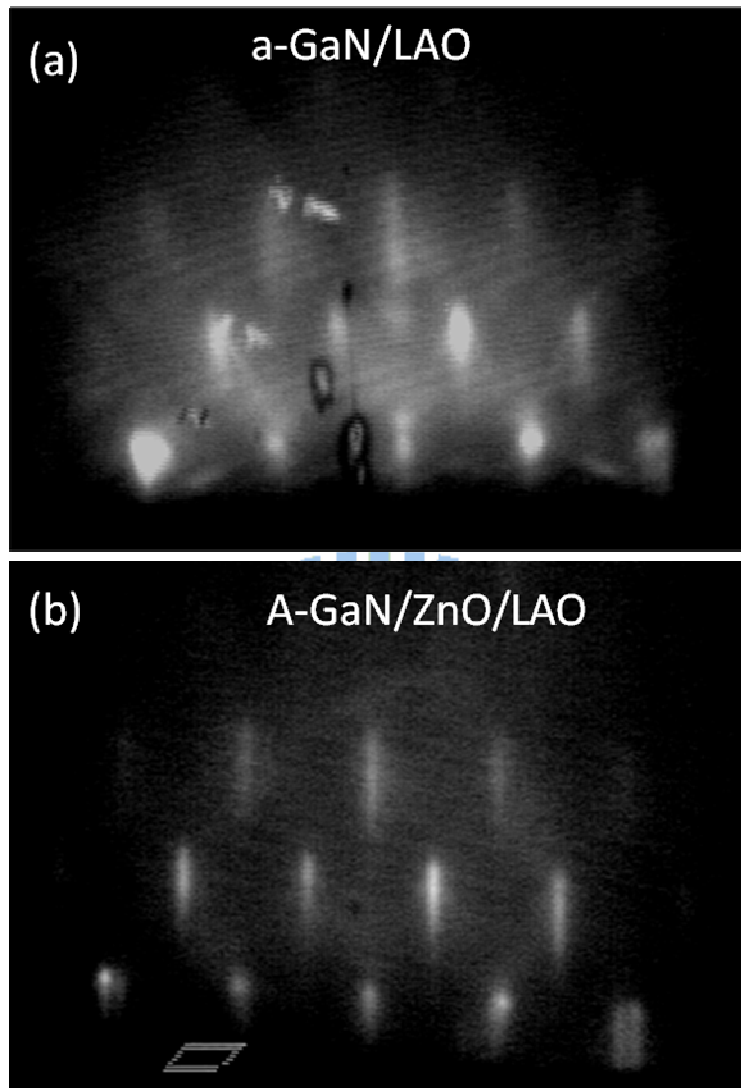


圖 A-5. 以 PLD 法於(00)LaAlO₃ 成長 GaN 其沿[110]LAO 之 RHEED patterns.(a)為無 ZnO buffer，(b)為增加 ZnO buffer 輔助成長

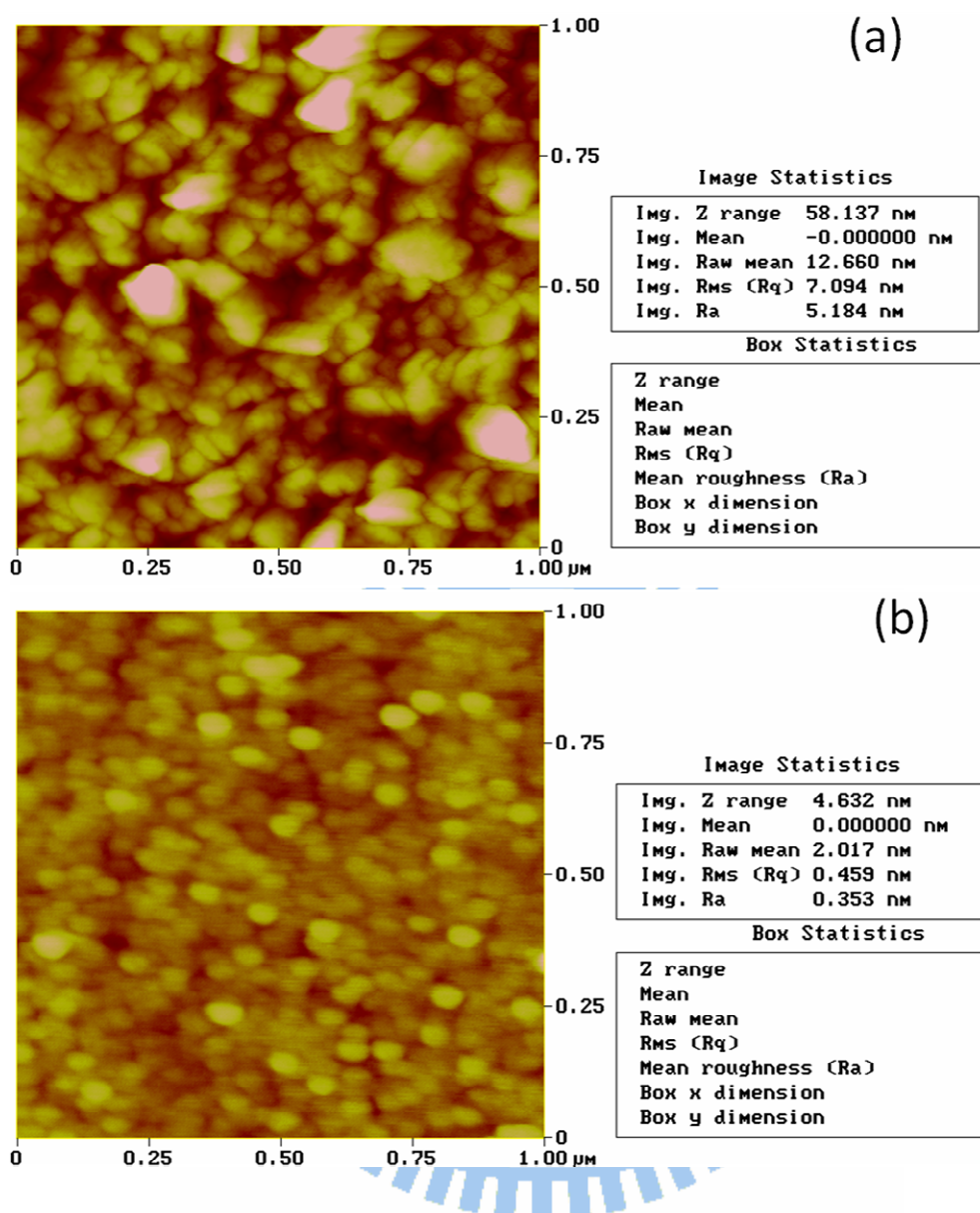


圖 A-6. 以 PLD 法於(00)LaAlO₃ 成長 GaN 其 AFM 表面形貌分析.(a) 為無 ZnO buffer，(b)為增加 ZnO buffer 輔助成長

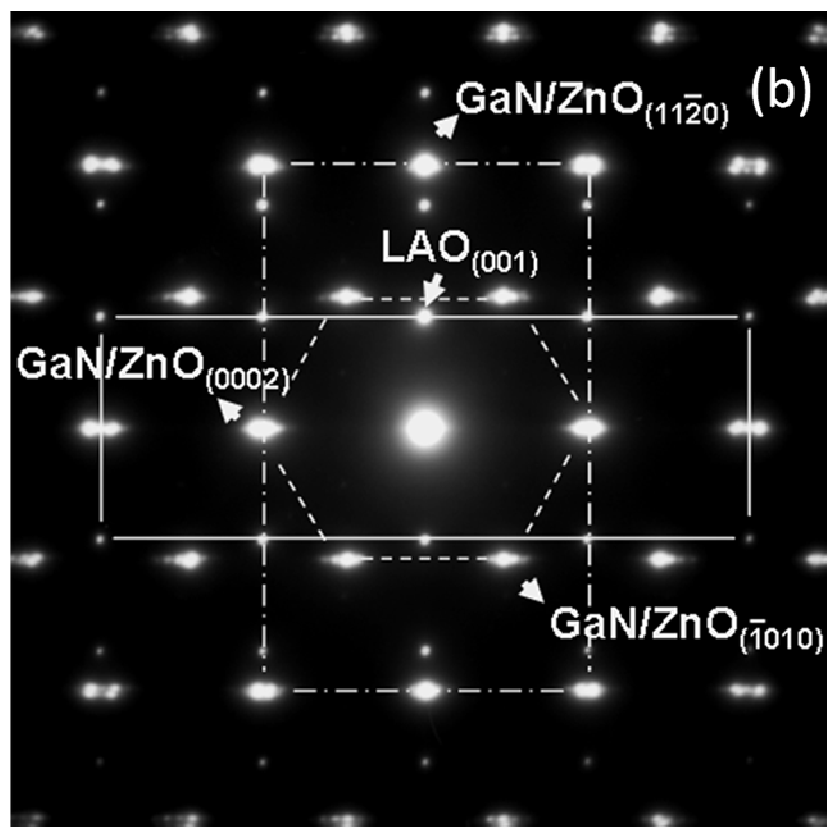
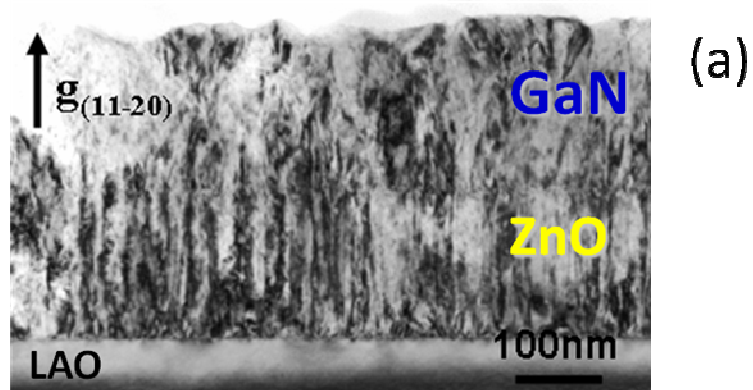


圖 A-7. 增加 ZnO buffer 輔助成長之 GaN/ZnO/LAO(001)試片其(a)BF TEM 分析(b)TEM 擇區繞射圖

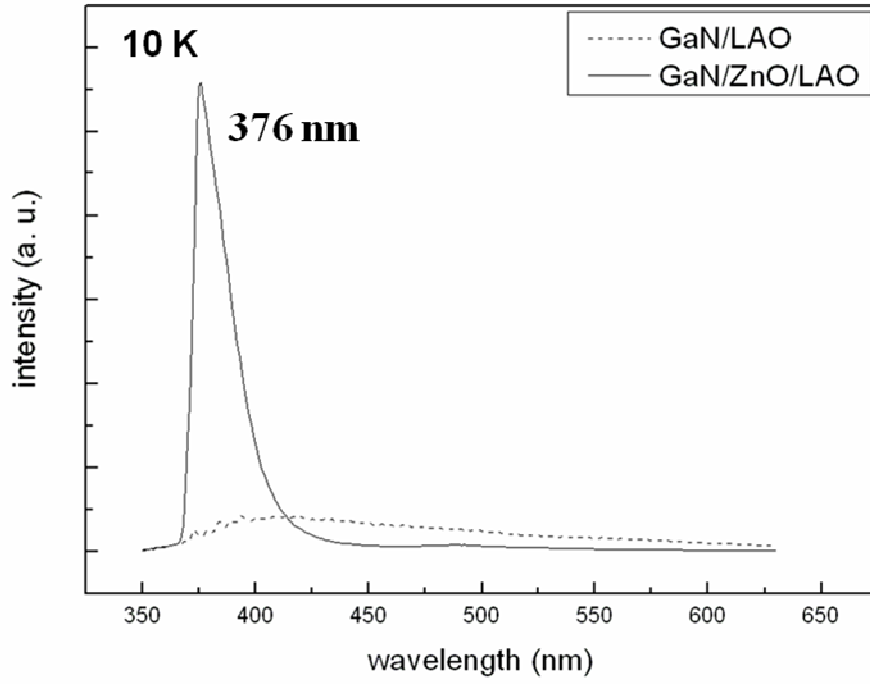


圖 A-8.比較有無 ZnO buffer 其 a-plane GaN 試片之低溫 10K 下 PL 量測

