

國立交通大學

材料科學與工程學系

博士論文

成長於鋁酸釧基板上之非極性氧化鋅薄膜

顯微結構分析

Structural characterization

of non-polar ZnO thin films on LaAlO₃

研究生：王尉霖

指導教授：張立博士

中華民國 一 百 年 一 月

成長於鋁酸鐳基板上之非極性氧化鋅薄膜顯微結構分析

研究生：王尉霖

指導教授：張立 博士

國立交通大學材料科學與工程學系博士班

摘要

本研究以電子顯微鏡進行觀察與分析三種不同面向的非極性 ZnO 薄膜整體的顯微結構，其中包括晶向關係，界面，晶體缺陷與成長機制。非極性 ZnO 薄膜則以脈衝雷射沉積法分別成長於(001)、(112)以及(114)面向的鋁酸鐳(LaAlO₃, LAO)基板上。

經由橫截面穿透式電子顯微鏡(cross-sectional transmission electron microscopy, XTEM)的選區繞射(selected area diffraction, SAD)圖形發現於(001)LAO 上所得到的 a 面 ZnO 薄膜是由兩組互相垂直的晶區所組成。根據 SAD 可得出 a 面 ZnO 第一組晶區與(001)LAO 間的晶體方為關係為 $[0001]_{\text{ZnO-I}}//[110]_{\text{LAO}}$ 與 $[1\bar{1}00]_{\text{ZnO-I}}//[\bar{1}10]_{\text{LAO}}$ ，而第二組晶區與(001)LAO 的關係則為 $[0001]_{\text{ZnO-II}}//[\bar{1}10]_{\text{LAO}}$ 與 $[1\bar{1}00]_{\text{ZnO-II}}//[\bar{1}\bar{1}0]_{\text{LAO}}$ 。在(112)LAO 上所成長之 ZnO 則呈現 m 面((10 $\bar{1}$ 0))磊晶薄膜的行為，其磊晶薄膜與 LAO 的晶體關係為 $[0001]_{\text{ZnO}}//[\bar{1}10]_{\text{LAO}}$ 與 $[1\bar{2}10]_{\text{ZnO}}//[\bar{1}\bar{1}0]_{\text{LAO}}$ 。至於沉積在(114)LAO 上的 ZnO 薄膜則呈現出接近(13 $\bar{4}$ 0)面向的磊晶，該 ZnO 與 LAO 間的晶體方位關係只具有單軸向平行，其關係為 $[0001]_{\text{ZnO}}//[\bar{1}10]_{\text{LAO}}$ 。

成長在(001)LAO 上的 a 面 ZnO 薄膜顯微結構方面，XTEM 影像的結果顯示，a 面 ZnO 晶區以柱狀晶的形態形成，內部差排皆由其異質界面垂直向上延伸貫穿至薄膜表面。而在平面 TEM(plan-view TEM, PVTEM)的結果中發現，a 面 ZnO 晶區呈現 L 字型的形貌，且 L 字型雙臂的延伸方向為 $[1\bar{1}01]_{\text{ZnO}}$ 與 $[\bar{1}101]_{\text{ZnO}}$ (接近平行 LAO 的 $\pm[100]$ 與 $\pm[010]$ 方向)。藉由高解析 PVTEM(high-resolution PVTEM, HR PVTEM)可以定義出 ZnO 晶區界面主要分為反轉晶界，近 45°或 45°界面與局部調整出現的 r 面((10 $\bar{1}$ 2))雙晶界面。在晶體缺陷方面，該薄膜內部主要有差排、基面疊差(basal stacking fault, BSFs)與堆疊錯合界面(stacking mismatch boundary, SMB)，而 SMB 是由 m 面與 r 面串連組成。

(001)LAO 上的 a 面 ZnO 薄膜內部總差排密度約略為 $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ，BSF 的密度則約 $5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ，至於 SMB 的密度大約 $3 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 。

對於(112)與(114)LAO 上的非極性 ZnO 磊晶薄膜而言，其異質界面行為經由 HR XTEM 與其模擬影像比對後，可大至瞭解該異質界面的結構行為。模擬影像結果顯示在同一個異質界面中可能存在一種以上的界面結構，其原因主要是由於界面中晶體缺陷的影響，如錯位差排或 BSF。而在異質磊晶界面上，HR XTEM 顯示 BSF 的產生可能對於界面應力釋放具有某種程度上的幫助。在非極性 ZnO 磊晶薄膜內主要的晶體缺陷同樣為差排、BSFs 與 SMBs。根據 PVTEM 的分析，非極性 ZnO 磊晶薄膜中的 SMBs 會轉折甚至會迴轉形成迴圈，SMBs 的形成主要是由於兩個平行的晶體在邊界包含數量不均的 BSFs 接合後所造成的界面。在(112)LAO 上的 m 面 ZnO 磊晶薄膜中，總差排密度約為 $5.1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ，BSF 的密度則約 $4.3 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 。至於在(114)LAO 上的 $(13\bar{4}0)$ 面 ZnO 磊晶薄膜中總差排密度大約 $3.8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ，BSF 的密度則約略為 $3.1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 。

非極性 ZnO 薄膜的成長機制在藉由自主裝直立式化學氣相沉積系統的非極性 ZnO 磊晶薄膜成長實驗結果獲得佐證。非極性 ZnO 薄膜成長過程中，m 面與 r 面在薄膜成長初期便已存在島狀晶粒表面，其中以 m 面數量最多，而薄膜成長過程中 ZnO 島狀晶粒的接合便是靠 m 面與 r 面進行接合。在 a 面 ZnO 晶區的接合過程中，由於存在於島狀晶粒上的 r 面，使得 a 面 ZnO 晶區的界面為了降低界面能而形成近 45° 或 45° 界面與 r 面雙晶界面。在(112)與(114)LAO 上的非極性 ZnO 磊晶薄膜方面，薄膜成長初期島狀晶粒的 m 面以及 r 面會和延伸至晶粒邊緣的 BSFs 交會，最終便形成 SMBs。而對於 a 面 ZnO 晶區中的 SMBs，其形成方式也與非極性 ZnO 磊晶薄膜中的 SMBs 相同。由於 ZnO 島狀晶粒表面上 m 面所佔比例最大，因而會使其晶粒成為屋脊狀的形貌，薄膜沉積完畢後由 m 面所構成的屋脊形貌會有些微保留在薄膜表面。由掃描式電子顯微鏡便可觀察到 ZnO 薄膜表面形貌具有許多平行 c 軸的線條。

Structural characterization of non-polar ZnO thin films on LaAlO₃

Student : Wei-Lin Wang

Advisor : Dr. Li Chang

Department of Materials Science and Engineering
National Chiao Tung University

Abstract

The structural properties of various non-polar ZnO thin films have been systematically characterized in detail by using electron microscopy. The structural properties include crystallography relationships, interfaces, crystal defects, and growth mechanism. Non-polar ZnO thin films have been grown on (001), (112), and (114)LaAlO₃ (LAO) single crystal substrates by pulsed laser deposition method, respectively.

The crystallography relationships between non-polar ZnO films and LAO substrate are identified according to the selected area diffraction (SAD) pattern of cross-sectional transmission electron microscopy (XTEM). On (001)LAO, a-plane ZnO thin film is realized to consist of two types of domains perpendicular to each other. The crystallography relationships between a-plane ZnO domains and (001)LAO are determined to be $[0001]_{\text{ZnO-I}} // [110]_{\text{LAO}}$ and $[1\bar{1}00]_{\text{ZnO-I}} // [\bar{1}10]_{\text{LAO}}$, whereas $[0001]_{\text{ZnO-II}} // [\bar{1}10]_{\text{LAO}}$ and $[1\bar{1}00]_{\text{ZnO-II}} // [\bar{1}\bar{1}0]_{\text{LAO}}$ for the other domain. Non-polar ZnO epitaxial film grown on (112)LAO appears in pure m-plane $(10\bar{1}0)$ orientation. The crystal orientation relationships between m-plane ZnO and (112)LAO are verified to be $[0001]_{\text{ZnO}} // [\bar{1}10]_{\text{LAO}}$ and $[1\bar{2}10]_{\text{ZnO}} // [\bar{1}\bar{1}0]_{\text{LAO}}$. For non-polar ZnO epitaxial film on (114)LAO, the surface plane of ZnO exhibits near $(13\bar{4}0)$ orientation. The $(13\bar{4}0)$ -plane ZnO epitaxial film presents only one direction parallel to (114)LAO, which is confirmed to be $[0001]_{\text{ZnO}} // [\bar{1}10]_{\text{LAO}}$.

For the microstructure of a-plane ZnO domains, XTEM images show that the domains form columnar structure. In a-plane ZnO domains, the threading dislocations extend straight perpendicular to ZnO/LAO hetero-interface. The results of plan-view TEM (PVTEM) reveal

that a-plane ZnO domains appear L-like shape. The arms of L-like shape are verified to be parallel to $[1\bar{1}01]_{\text{ZnO}}$ and $[\bar{1}101]_{\text{ZnO}}(\pm[100]_{\text{LAO}}$ and $\pm[010]_{\text{LAO}})$. According to high-resolution PVTEM (HR PVTEM) images, domain boundaries are identified to be inversion domain boundary, near 45° or 45° boundary, and local r-plane $(10\bar{1}2)$ twin boundary. In a-plane ZnO domains, the predominant crystal defects are dislocation, basal stacking fault (BSF), and stacking mismatch boundary (SMB). SMB is a planar defect consisted of m- and r-planes. The densities of dislocations, BSFs, and SMBs are $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, $5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, and $3 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, respectively.

For non-polar ZnO epitaxial thin films grown on (112) and (114)LAO, the hetero-interfaces have been realized by the comparison of HR XTEM images and simulation HR XTEM images. The results of the simulation images conclude that a ZnO/LAO hetero-interface might be composed of more than one type of configuration. This phenomenon can be attributed to the defects in the hetero-interface, such as BSF and misfit dislocation. The HR XTEM image also shows that the BSF generated at the hetero-interface might be able to assist the relaxation of mismatch-induced strain. In non-polar ZnO epitaxial thin films on (112) and (114)LAO, the predominant crystal defects are identical with that in a-plane ZnO domains. In non-polar ZnO epitaxial films, SMBs can extend to have U-turn profile and become loops. The appearance of SMBs results from that two crystals with penetration BSFs coalesce to form a boundary with stacking mismatch. Based on the calculation in PVTEM images, the densities of dislocations and BSFs are $5.1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ and $4.3 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ in m-plane ZnO epitaxial film. For $(13\bar{4}0)$ -plane ZnO epitaxial film, the densities of dislocations and BSFs are $3.8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ and $3.1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$.

The growth mechanism of non-polar ZnO films can be supported by the results of ZnO nucleation and growth experiments in home-built vertical chemical vapor deposition system. At the initial stage of thin film growth, m- and r-plane facets naturally appear on non-polar ZnO island-like growing grains. For a-plane ZnO domains, the growing grains would merge

with accommodation along r-plane facets to form near 45° or 45° boundaries and local r-plane twin boundaries in order to reduce the total energy of domain boundaries. During the growth of non-polar ZnO epitaxy, the growing grains with penetration BSFs coalesce along pre-existent m- and r-planes to form SMBs. The formation of SMBs in a-plane ZnO domains is similar with that in non-polar ZnO epitaxy. After the growth of non-polar ZnO thin film, the surface exhibit stripe morphology parallel ZnO c-axis.



誌謝

這是一篇很冗長的誌謝。

首先，要感謝我的指導教授 張立博士，其獨特的指導方式讓其他研究生極為嚮往，同時也被眾人推崇為工六少有的學者，但是，一個老師能收的學生有限，幸運的我在此更加感謝老師的照顧與栽培。博士生涯期間，多虧指導教授的耐心與細心指導，再加上老師平日對於研究的謹慎態度，讓我獲益良多。過去有許多人問我，“你們老師除了笑還會甚麼阿”，現在我為各位解答，“除了笑，他還可以不笑”。感謝老師如神般的修養，讓我可以快樂的完成我的博士論文研究。最後再次感謝老師的包容與照顧。

其次，我要感謝清大陳福榮教授、中山張六文教授、成大劉全璞教授、義守陳厚光教授、交大張翼教授與交大吳文偉教授百忙中抽空前來蒞臨指教，給予許多良好的建議。也要感謝以前碩士班指導教授 龔志榮教授帶我進入研究所的生活，雖然口試並無法邀請到他，但仍然感謝他過去的教導與照顧，讓我順利進入博士班。

接下來，則要一一感謝有幫助我與沒有幫助我的人。首先，感謝實驗室的彭峻彥，這個大神級的人可是眾所皆知，對我而言，我要感謝他電腦方面的天才，念博士班期間只要電腦出問題，都是由彭大神一手搞定，除了維修電腦，各式應用軟體他也非常厲害，博士班期間由於他的幫忙與教導讓我在許多軟體的操作上得心應手。電腦對於一個研究生相當重要，好比一個戰場上的軍人與他手上的槍，在此非常感謝彭大神的鼎力相助。另外要感謝實驗室的大學長吳岳翰，學長坐鎮實驗室，帶領實驗室下面許多學弟妹向前走，也感謝學長最後對於模擬相關知識的解釋，讓我了解更多。感謝何焱騰學長，他以PLD鍍了很多有趣的試片，也提供我分析用的試片，讓我的論文得以順利完成，本論文裡的試片幾乎都出自他手。接著要感謝人稱勇哥的田志盛，感謝勇哥平時不斷向我道歉(我不知道他為什麼這麼喜歡道歉，他常常講話講到一半就突然說“阿..學長對不起”，既然他都道歉了，我一定要感謝一下)，沒差，他開心就好。感謝勇哥平日與我不斷討論再討論，更要感謝勇哥在我寫論文的期間用 MatLab 幫我畫了很多曲線圖，讓我的論文更加精采。還要感謝丘坤安，由於坤安電腦繪圖方面的幫助，讓我的論文擁有許多精彩

的機制圖，這就算是我平日載你去看電影的報酬啦。感謝施議森，在很早期跟我一起用爐管長 ZnO，教我使用爐管，最後那些 DATA 意外的對我的論文非常有用。

感謝陳維鈞提供打工的機會，讓我可以吃好一点穿好一点，也謝謝他幫我拍 SEM。感謝杜氏賢與瑞吉尼，謝謝兩位跟我講英文，讓我練習英文，雖然 Hien 後來都說中文了。感謝吳秉勳，感謝我在他進行沉悶的實驗時提供他上進青年的故事，讓他充滿幹勁，祝他可以順利畢業。感謝王勝民在實驗室的期間陪我打屁聊天，感謝他的鑽石，讓我拿來做 TEM，讓我對於實驗室鑽石組的東西有所了解。感謝卓仕寅天天陪我打電動，雖然他落跑了(連打電動都要感謝，這世界真的病了)。感謝回鍋的林佩吟，感謝她帶來許多歡笑，雖然她會覺得不好笑。感謝志宇學長，感謝他，至於感謝甚麼我也不是很清楚，反正實驗室的人都要感謝，感謝他告訴我 know how 好了。感謝顏子鈞幫我去高鐵站載口委來學校，也感謝你平常在實驗室陪我們聊是非。感謝陳怡錚幫實驗室處理帳務上的事情。感謝新進的碩班陳昱長以及後來回鍋一下的王炯朝在實驗室跟大家聊天。感謝許欣怡，每次都帶我進台積電買電影票，然後被主管 highlight，感謝她的犧牲讓我擁有豐富的精神生活。感謝已畢業的大學長顏志坤，學長在我剛進來的時候帶我熟悉環境並給予相當多的建議。感謝已畢業的林智偉學長在我剛進實驗室時的照顧。感謝梁美惠學姐的照顧與幫忙，雖然學姐失蹤很久了。感謝已畢業的劉原安，謝謝他打電話來提前恭喜我。感謝材料系的歐仲乾先生，感謝他管理 TEM 以及他平常對我們的加油打氣。謝謝陳智實驗室的劉健民，感謝他平日與我一起互相鼓勵，也不斷的告訴我養身之道。

接下來要感謝我的喇賽部隊。

林宏洲實驗室的阿之、胖虎、老魏、龍春吉..等等，太多了，感謝他們在我們實驗室隔壁陪我們開玩笑，還有玩樂。謝宗雍實驗室的呂泐儒、羅俊傑、黃賀昌、大頭..等等，真的很多人，感謝他們與我一起運動打球，打球打到凌晨，充實博士生涯。感謝人稱阿種的陳偉達，感謝他陪我運動，感謝他的紀念品，也感謝他幫很多人磨試片，沒有他，那些試片就會變成我磨。感謝潘扶民實驗室的黃建融、蔡志豪與陳重守，他們請我吃好多頓好料的。感謝陳軍華實驗室的張修誠，感謝他分擔黑鍋，感謝他被這一段上面提到的那些人開玩笑，感謝他本身就是一個玩笑。再次感謝具有一百萬人口的永康市大

財團公子張修誠在拉斯維加斯宴請大家吃牛排大餐(一客將近美金 40)。感謝呂志鵬實驗室的龍大俠、徐明義與林泰印，感謝他們。感謝這一段中出現陪我喇賽的人，再次感謝他們陪我度過歡樂的時光，一起探討工六秘辛。

接下來要感謝工六以外的人士，感謝奈米科技中心的鍾怡娟小姐管理 TEM，讓我可以順利安心的操作 TEM。感謝以前的學長，王錚亮學長在我窮苦潦倒的時候伸出援手，從我碩士班便一直照顧我到博士班畢業。感謝廖偉材學長，在 MOCVD 上的幫忙，又一個從我碩士班一直照顧我到博士班畢業的學長。

最後感謝博士班生涯後期陪我度日的小河馬。感謝她陪我看電影，陪我吃飯，陪我，最後整個被我吃掉。感謝她幫忙校稿論文，幫我找錯字，她的中文程度真不是蓋的，還要感謝她帶我欣賞南台灣的風光。還要感謝以前五專時期的老師 許禎祥與 謝淑惠老師，感謝兩位恩師在五專時期最後力挽狂瀾的大力幫忙，沒有他們兩位絕對不會有這本論文的誕生。

最後感謝我的父親與母親對我從小到大無私的包容與養育。



章節目錄

摘要	II
Abstract	IV
誌謝	VII
第一章 緒論	1
1.1 氧化鋅基本性質與其磊晶薄膜之應用	1
1.2 非極性氧化鋅磊晶薄膜之優點	2
參考文獻	4
第二章 非極性氧化鋅磊晶薄膜相關研究	6
2.1 磊晶薄膜與單晶基板間晶格不匹配之影響	6
2.2 非極性氧化鋅磊晶薄膜成長方法與基板	8
2.3 非極性氧化鋅磊晶薄膜之晶體缺陷	13
參考文獻	15
第三章 鋁酸鋁材料簡介	20
3.1 鋁酸鋁之晶體結構	20
3.2 鋁酸鋁之物理特性	20
3.3 鋁酸鋁之應用	26
參考文獻	26
第四章 磊晶薄膜成長與分析	29
4.1 非極性氧化鋅薄膜之成長	29
4.2 顯微結構鑑定與分析	30
4.2.1 穿透式電子顯微鏡試片製備方式	30
4.2.2 穿透式電子顯微鏡分析方法	33
4.3 薄膜表面形貌鑑定	38
參考文獻	40
第五章 氧化鋅薄膜與鋁酸鋁基板之晶體關係	41

5.1 (001)面鋁酸鋁與 a 面氧化鋅	41
5.2 (112)面鋁酸鋁與 m 面氧化鋅	44
5.3 (114)面鋁酸鋁與 (1340) 面氧化鋅	47
5.4 非極性氧化鋅與鋁酸鋁間之晶體關係綜述	52
第六章 生長於(001)鋁酸鋁上 a 面氧化鋅晶區之顯微結構	55
6.1 氧化鋅晶區形貌	55
6.2 氧化鋅晶區之晶體缺陷	57
6.3 氧化鋅晶區界面	61
6.4 a 面氧化鋅於(001)鋁酸鋁上之成長型態	72
參考文獻	74
第七章 生長於鋁酸鋁上非極性氧化鋅磊晶薄膜之顯微結構	75
7.1 非極性氧化鋅磊晶與鋁酸鋁之界面行為	75
7.1.1 m 面氧化鋅與(112)面鋁酸鋁之界面行為	75
7.1.2 (1340) 面氧化鋅與(114)面鋁酸鋁之界面行為	84
7.2 非極性氧化鋅磊晶薄膜之晶體缺陷	93
7.2.1 m 面氧化鋅磊晶薄膜之晶體缺陷	93
7.2.2 (1340) 面氧化鋅磊晶薄膜之晶體缺陷	100
7.3 生長於鋁酸鋁基板上非極性氧化鋅磊晶薄膜中晶體缺陷行為	108
參考文獻	110
第八章 非極性氧化鋅薄膜之晶體成長機制	111
8.1 非極性氧化鋅 3D 成核島與成長型態	111
8.1.1 薄膜成長與分析	111
8.1.2 非極性氧化鋅成長形貌	113
8.2 鋁酸鋁上非極性氧化鋅成長機制	116
8.2.1 非極性氧化鋅晶區成長機制	116
8.2.2 非極性氧化鋅磊晶薄膜成長機制	120
參考文獻	129

第九章 結論 130

附錄 132



圖目錄

圖 1-1 六方堆積纖鋅礦結構氧化鋅原子模型	2
圖 1-2 六方堆積結構 c、a 與 m 面幾何關係圖	3
圖 1-3 (a)極化效應所造成的能帶改變示意圖與(b)無極化效應時的能帶示意圖	3
圖 2-1 (a)薄膜材料晶格常數大於基板材料時所承受之應力與鬆弛現象示意圖與(b)薄膜材料晶格常數小於基板材料時所承受之應力與鬆弛現象示意圖	7
圖 2-2 (a)由 ZnO 之 c 面與(b)由 ZnO 之 m 面投影所得 a 面 ZnO 與 r 面 sapphire 磊晶結構關係圖	9
圖 2-3 (a)由 ZnO 之 c 面與(b)ZnO 之 a 面投影所得 m 面 ZnO 與 m 面 sapphire 磊晶結構關係圖	11
圖 2-4 鋁酸鋰(100)面與 m 面 ZnO 之幾何關係示意圖	12
圖 2-5 ZnO 之 a 面與鋁酸鋰(302)面原子排列示意圖	12
圖 2-6 (a)以 a 面為投影面所得之 BSF 原子堆疊模型與(b)實驗實際觀察具有一 BSF 之晶格影像	15
圖 3-1 斜方六面體晶系 LAO 單位晶胞斜投影圖	21
圖 3-2 將斜方六面體晶系的 LAO 單位晶胞展開後之斜投影圖	22
圖 3-3 將斜方六面體晶系的 LAO 轉換為準立方體後之 LAO 單位晶胞斜投影圖	22
圖 3-4 ZnO 各溫度點下(a)a 軸晶格常數，(b)c 軸晶格常數變化曲線圖	23
圖 3-5 LAO 各溫度點下晶格常數差異	25
圖 3-6 LAO 與 ZnO 各溫度點下熱膨脹係數差異	25
圖 4-1 PLD 腔體內部結構示意圖	30
圖 4-2 XTEM 試片製備流程圖	32
圖 4-3 PVTEM 試片製備流程圖	33
圖 4-4 實驗實際取得之 SAD 圖形	34
圖 4-5 取得雙電子束繞射條件流程示意圖	36
圖 4-6 (a)實驗實際取得之 HR TEM 影像，(b)將(a)進行轉換所得之 FFT 圖形，(c)選擇 $\pm(\bar{1}\bar{1}20)_{\text{sapphire}}$ 與 $\pm(1\bar{1}00)_{\text{ZnO}}$ 晶面之 FFT 訊號點轉換所得之 IFFT 影像(該圖為 a 面 ZnO 與 r 面 sapphire 界面之分析結果)	39

圖 5-1 (a)ZnO 薄膜與(001)LAO 基板界面 SAD 圖形，(b)在區軸 $[0001]_{\text{ZnO-I}}$ 下所得之 BF XTEM 與(c)在區軸 $[0001]_{\text{ZnO-I}}$ 下圈選 $(\bar{1}010)_{\text{ZnO-I}}$ 繞射點所得之 DF XTEM.....	42
圖 5-2 ZnO 晶區與(001)LAO 基板界面之 HR XTEM 影像，嵌入圖為各區域所轉換之 FFT 圖形	43
圖 5-3 a 面 ZnO 晶區單位晶胞與(001)LAO 平面原子排列結構投影圖	43
圖 5-4 (a)於(112)LAO 上生長的 ZnO 薄膜在區軸下拍攝所得之 BF XTEM 影像與(b)相對應圖(a)中 ZnO 與 LAO 界面之 SAD 圖形，(c)在與圖(a)觀察方向垂直之區軸下所得之 BF XTEM 與(d)相對應圖(c)中 ZnO 與 LAO 界面之 SAD 圖形	45
圖 5-5 (a)在區軸為 $[0001]_{\text{ZnO}}$ 下所拍攝之 m 面 ZnO 薄膜與(112)LAO 基板界面之 HR XTEM 影像，(b)與(c)分別為圖(a)中 ZnO 與 LAO 區域轉換所得之 FFT 圖形	46
圖 5-6 (a)在區軸為 $[\bar{1}210]_{\text{ZnO}}$ 下所拍攝之 m 面 ZnO 薄膜與(112)LAO 基板界面之 HR XTEM 影像，(b)與(c)分別為圖(a)中 ZnO 與 LAO 區域轉換所得之 FFT 圖形.....	46
圖 5-7 m 面 ZnO 與(112)LAO 平面原子排列結構投影圖	47
圖 5-8 (a)於(114)LAO 上生長的 ZnO 薄膜在區軸下拍攝所得之 BF XTEM 影像與(b)相對應圖(a)中 ZnO 與 LAO 界面之 SAD 圖形，(c)ZnO 薄膜與 LAO 基板間特定晶面方向關係指示	49
圖 5-9 (a)於(114)LAO 上生長的 ZnO 薄膜在垂直圖 4-8(a)的區軸下拍攝所得之 BF XTEM 影像，(b)相對應圖(a)中 LAO 基板之 SAD 圖形與(c)ZnO 與 LAO 界面之 SAD 圖形	50
圖 5-10 (a)在區軸為 $[0001]_{\text{ZnO}}$ 下所拍攝之 $(13\bar{4}0)$ 面 ZnO 薄膜與(114)LAO 基板界面之 HR XTEM 影像，(b)與(c)分別為圖(a)中 ZnO 與 LAO 區域轉換所得之 FFT 圖形	50
圖 5-11 (a)在區軸為 $[0001]_{\text{ZnO}}$ 下所拍攝 $(13\bar{4}0)$ 面 ZnO 薄膜與(114)LAO 基板界面放大之 HR XTEM 影像	51
圖 5-12 (a)在區軸為 $[22\bar{1}]_{\text{LAO}}$ 下所拍攝之 ZnO 薄膜與(112)LAO 基板界面之 HR XTEM 影像，(b)與(c)分別為圖(a)中 ZnO 與 LAO 區域轉換所得之 FFT 圖形	51
圖 5-13 (114)LAO 與 $(13\bar{4}0)$ 面 ZnO 平面原子排列結構投影圖	52
圖 5-14 a 面 ZnO 晶區與(001)LAO 間幾何關係示意圖	53
圖 5-15 m 面 ZnO 晶區與(112)LAO 間幾何關係示意圖	54
圖 5-16 $(13\bar{4}0)$ 面 ZnO 與(114)LAO 間幾何關係示意圖	54

圖 6-1 (a)生長於(001)LAO 上之 a 面 ZnO 薄膜 PVTEM SAD 圖形，(b)於圖(a)中擷取部份之放大圖，(c)相對應圖(a)中 SAD 下所拍攝之 BF PVTEM 影像，(d)與(e)為分別圈選圖(a)中(0001) _{ZnO-I} 與(0001) _{ZnO-II} 晶面之繞射點所得之 DF PVTEM 影像	56
圖 6-2 生長於(001)LAO 上 a 面 ZnO 薄膜於 $g = 1\bar{1}\bar{2}0$ 雙電子束繞射條件下所得之(a)BF 與(b)DF XTEM 影像	57
圖 6-3 生長於(001)LAO 上 a 面 ZnO-I 晶區之高倍 DF PVTEM 影像	58
圖 6-4 生長於(001)LAO 上 a 面 ZnO 薄膜雙電子束繞射條件下所得之 PVTEM 影像，(a)與(b)為在 $g = 0002_{ZnO-I}$ 與 $g = \bar{1}\bar{1}00_{ZnO-II}$ 繞射條件下之 BF 與 DF PVTEM 影像，(c)與(d)則為在 $g = 1\bar{1}00_{ZnO-I}$ 與 $g = 0002_{ZnO-II}$ 繞射條件下所拍攝之 BF 與 DF PVTEM 影像 ..	59
圖 6-5 生長於(001)LAO 上之 a 面 ZnO 晶區 HR PVTEM 影像	60
圖 6-6 (a)生長於(001)LAO 上之 a 面 ZnO 晶區間 IDB 之 HR PVTEM 影像，(b)為圖(a)轉換所得之 FFT 圖形，(c)為選擇圖(b)中 $\pm(0002)_{ZnO-I, II}$ 晶面之繞射訊號所獲得之 IFFT 影像	62
圖 6-7 (a)在 ZnO 中具有錯位鍵結之 m 面界面與(b)ZnO 中具有穩定狀態之 IDB 原子排列模型示意圖，其結構投影面為 ZnO 之 a 面	63
圖 6-8 (a)生長於(001)LAO 上之 a 面 ZnO 晶區間 IDB 之高倍 HR PVTEM 影像，嵌入為模擬影像。(b)模擬影像所使用之原子模型	63
圖 6-9 (a)在 ZnO 中 BSF 與 IDB 交會之 HR PVTEM 影像，(b)為圖(a)轉換所得之 FFT 圖形，(c)圈選 $\pm(0002)_{ZnO-I, II}$ 訊號轉換所得之 IFFT 影像，(d)圈選 $\pm(1\bar{1}00)_{ZnO-I, II}$ 訊號轉換所得之 IFFT 影像	64
圖 6-10 (a) ZnO 晶區界面 HR PVTEM 影像，(b)為圖(a)轉換所得之 FFT 圖形，(c)圈選 $\pm(0002)_{ZnO-II}$ 與 $\pm(1\bar{1}00)_{ZnO-I}$ 晶面訊號所轉換之 IFFT 影像，(d)為圖(a)中左下角區域之放大影像	66
圖 6-11 三組 ZnO 晶區接合之 HR PVTEM 影像	69
圖 6-12 (a)放大圖 6-11(a)中左上方 r 面雙晶結構之 HR PVTEM 影像，(b)為圖(a)轉換所得之 FFT 圖形，(c)圈選圖(b)中 $\pm(1\bar{1}00)_{ZnO-I}$ 與 $\pm(0002)_{ZnO-II}$ 晶面訊號所得之 IFFT 影像，(d)ZnO 中 r 面雙晶界面高倍 HR PVTEM 影像	70
圖 6-13 (a)ZnO 中 r 面雙晶界面高倍 HR PVTEM 影像，嵌入圖為模擬影像。(b)模擬影像所使用之界面結構原子模型	71
圖 6-14 以 a 面作為投影面，r 面為斷面之(a) GaN 與(b)ZnO 結構示意圖	71

圖 6-15 於(001)LAO 上 a 面 ZnO 個晶體方位與其界面型態之結構示意圖	73
圖 7-1 (a) 在區軸 $[0001]_{\text{ZnO}}$ 下拍攝所得之 m 面 ZnO 與(112)LAO 界面 HR XTEM 影像， (b)為圖(a)中界面處轉換所得之 FFT 圖形，(c)為選擇圖(b)中 $\pm(1\bar{1}00)_{\text{ZnO}}$ 與 $\pm(001)_{\text{LAO}}$ 晶 面之繞射訊號所獲得之 IFFT 影像	76
圖 7-2 m 面 ZnO 與(112)LAO 界面原子排列結構示意圖，投影面為 ZnO 之 c 面	77
圖 7-3(a)與(b)實際拍攝所得之 HR XTEM 影像，左方嵌入圖為模擬影像	77
圖 7-4 (a)在區軸 $[\bar{1}210]_{\text{ZnO}}$ 下拍攝所得之 m 面 ZnO 與(112)LAO 界面 HR XTEM 影像， (b)為圖(a)中界面處轉換所得之 FFT 圖形，(c)為選擇圖(b)中 $\pm(1\bar{1}0)_{\text{LAO}}$ 與 $\pm(0002)_{\text{ZnO}}$ 晶 面之繞射訊號所獲得之 IFFT 影像	79
圖 7-5 (a)在區軸 $[\bar{1}210]_{\text{ZnO}}$ 下拍攝所得之 m 面 ZnO 與(112)LAO 界面 HR XTEM 影像(b) 為選擇圖(a)中界面轉換之 FFT 圖形中 $\pm(1\bar{1}0)_{\text{LAO}}$ 與 $\pm(0002)_{\text{ZnO}}$ 晶面之繞射訊號所獲得 之 IFFT 影像，(c)在只圈選 $\pm(10\bar{1}0)_{\text{ZnO}}$ 晶面訊號所獲得之 IFFT 影像	80
圖 7-6 放大圖 7-4(a)中方框區域之 HR XTEM 影像	81
圖 7-7 m 面 ZnO 與(112)LAO 界面原子排列結構示意圖，投影面為 ZnO 之 a 面	82
圖 7-8(a)與(b)為區軸 $[\bar{1}210]_{\text{ZnO}}$ 下在實際拍攝所得之 HR XTEM 影像，右方嵌入圖為模 擬影像	82
圖 7-9 m 面 ZnO 與(112)LAO 界面原子排列結構示意圖，投影面為 ZnO 之 a 面	83
圖 7-10 在區軸 $[\bar{1}210]_{\text{ZnO}}$ 下在實際拍攝所得之 HR XTEM 影像，右方嵌入圖為模擬影 像	83
圖 7-11 m 面 ZnO 與(112)LAO 界面包含一 BSF 之原子排列結構示意圖，投影面為 ZnO 之 a 面	84
圖 7-12 (a)在區軸 $[0001]_{\text{ZnO}}$ 下拍攝所得之 $(13\bar{4}0)$ 面 ZnO 與(114)LAO 界面 HR XTEM 影 像，(b)為圖(a)中界面處轉換所得之 FFT 圖形，(c)為選擇圖(b)中 $\pm(\bar{1}100)_{\text{ZnO}}$ 與 $\pm(110)_{\text{LAO}}$ 晶面之繞射訊號所獲得之 IFFT 影像	85
圖 7-13 $(13\bar{4}0)$ 面 ZnO 與(114)LAO 界面原子排列結構示意圖，投影面為 ZnO 之 c 面 ..	87
圖 7-14 在區軸 $[0001]_{\text{ZnO}}$ 下在實際拍攝所得之 HR XTEM 影像，左方嵌入圖為模擬影 像	87
圖 7-15 在區軸 $[0001]_{\text{ZnO}}$ 下在實際拍攝所得之 HR XTEM 影像，右方嵌入圖為模擬影 像	88
圖 7-16 $(13\bar{4}0)$ 面 ZnO 與(114)LAO 界面原子排列結構示意圖，投影面為 ZnO 之 c 面	88

圖 7-17 在區軸 $[0001]_{\text{ZnO}}$ 下在實際拍攝所得之 HR XTEM 影像，右方嵌入圖為模擬影像	89
圖 7-18 在區軸 $[0001]_{\text{ZnO}}$ 下在實際拍攝所得之 HR XTEM 影像，左方嵌入圖為模擬影像	89
圖 7-19 (a)在區軸 $[22\bar{1}]_{\text{ZnO}}$ 下拍攝所得之 $(13\bar{4}0)$ 面 ZnO 與 (114) LAO 界面 HR XTEM 影像，(b)為圖(a)中界面處轉換所得之 FFT 圖形，(c)為選擇圖(b)中 $\pm(\bar{1}10)_{\text{LAO}}$ 與 $\pm(0002)_{\text{ZnO}}$ 晶面之繞射訊號所獲得之 IFFT 影像	90
圖 7-20 (a)在區軸 $[22\bar{1}]_{\text{ZnO}}$ 下實際拍攝所得之 $(13\bar{4}0)$ 面 ZnO 與 (114) LAO 界面 HR XTEM 影像，(b)模擬所得之影像與(c)模擬影像所使用之結構模型	92
圖 7-21 (a)在區軸 $[22\bar{1}]_{\text{ZnO}}$ 下實際拍攝所得之 $(13\bar{4}0)$ 面 ZnO 與 (114) LAO 界面 HR XTEM 影像，(b)模擬所得之影像與(c)模擬影像所使用之結構模型	92
圖 7-22 在偏移區軸 $[0001]_{\text{ZnO}}$ 後所得雙電子束繞射條件為 $g = 1\bar{2}10$ 下拍攝之 m 面 ZnO 磊晶薄膜之(a)BF 與(b)DF XTEM 影像	94
圖 7-23 在偏移區軸 $[1\bar{2}10]_{\text{ZnO}}$ 後所得雙電子束繞射條件為 $g = 10\bar{1}0$ 下拍攝 m 面 ZnO 磊晶薄膜之(a)BF 與(b)DF XTEM 影像，雙電子束繞射條件為 $g = 000\bar{2}$ 下拍攝之(c)BF 與(d)DF XTEM 影像	94
圖 7-24 在偏移區軸 $[\bar{2}110]_{\text{ZnO}}$ 後所得雙電子束繞射條件為 $g = 0\bar{1}10$ 下拍攝 m 面 ZnO 磊晶薄膜之(a)BF 與(b)DF PVTEM 影像，雙電子束繞射條件為 $g=0002$ 下拍攝之(c)BF 與(d)DF PVTEM 影像	96
圖 7-25 (a)在偏移區軸 $[\bar{2}110]_{\text{ZnO}}$ 後所得雙電子束繞射條件為 $g=0002$ 下拍攝 m 面 ZnO 磊晶薄膜之 BF PVTEM 影像，(b)在區軸 $[\bar{2}110]_{\text{ZnO}}$ 下所得之 HR PVTEM 影像	97
圖 7-26 (a)在區軸 $[\bar{2}110]_{\text{ZnO}}$ 下所得 m 面 ZnO 磊晶薄膜之 HR PVTEM 影像，(b)以 $\pm(0002)_{\text{ZnO}}$ 晶面 FFT 訊號轉換所得之 IFFT 影像	97
圖 7-27 根據第一原理計算所得之 SMB 結構示意圖	99
圖 7-28 假設兩 HCP 晶體內部各包含一個 BSF 時，兩晶體邊界接合示意圖	99
圖 7-29 假設兩晶體皆被 BSF 貫穿時，晶體界面接合狀況示意圖	100
圖 7-30 在區軸 $[0001]_{\text{ZnO}}$ 下所得 $(13\bar{4}0)$ 面 ZnO 磊晶薄膜之 XTEM SAD 圖形，圖中標示 $(13\bar{4}0)$ 面 ZnO 磊晶薄膜各觀察方向之幾何關係	102
圖 7-31 偏移區軸 $[0001]_{\text{ZnO}}$ 後，雙電子束繞射條件為 $g = 11\bar{2}0$ 所得 $(13\bar{4}0)$ 面 ZnO 磊晶薄膜之(a)BF 與(b)DF XTEM 影像	103

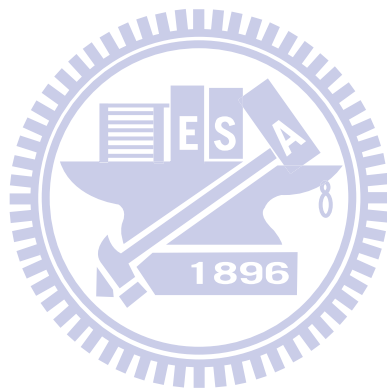
圖 7-32 雙電子束繞射條件為 $g=0002$ 所得 $(1\bar{3}\bar{4}0)$ 面 ZnO 磊晶薄膜之(a)BF 與(b)DF XTEM 影像.....	103
圖 7-33 (a)在區軸 $[\bar{2}110]_{\text{ZnO}}$ 下所得 $(1\bar{3}\bar{4}0)$ 面 ZnO 磊晶薄膜之 XTEM SAD 圖形，(b)與 (c)偏移區軸 $[\bar{2}110]_{\text{ZnO}}$ 後，雙電子束繞射條件為 $g = 01\bar{1}0$ 之 BF 與 DF XTEM 影像....	104
圖 7-34 (a)在區軸 $[\bar{1}100]_{\text{ZnO}}$ 下所得 $(1\bar{3}\bar{4}0)$ 面 ZnO 磊晶薄膜之 XTEM SAD 圖形，(b)與 (c)偏移區軸 $[\bar{1}100]_{\text{ZnO}}$ 後，雙電子束繞射條件為 $g = 1\bar{1}\bar{2}0$ 之 BF 與 DF XTEM 影像.....	105
圖 7-35 在偏移區軸 $[1\bar{1}\bar{2}0]_{\text{ZnO}}$ 後，雙電子束繞射條件為 $g = \bar{1}100$ 下所得 $(1\bar{3}\bar{4}0)$ 面 ZnO 磊晶薄膜之(a)BF 與(b)DF PVTEM 影像，雙電子束繞射條件為 $g=0002$ 下所得 $(1\bar{3}\bar{4}0)$ 面 ZnO 磊晶薄膜之(c)BF 與(d)DF PVTEM 影像.....	106
圖 7-36 (a)在偏移區軸 $[1\bar{1}\bar{2}0]_{\text{ZnO}}$ 後，雙電子束繞射條件為 $g=0002$ 下所得 $(1\bar{3}\bar{4}0)$ 面 ZnO 磊晶薄膜之 PVTEM 影像，(b)在區軸 $[1\bar{1}\bar{2}0]_{\text{ZnO}}$ 下所得 $(1\bar{3}\bar{4}0)$ 面 ZnO 磊晶薄膜之 PVTEM 影像，影像範圍為圖(a)右邊方框所圍之區域.....	107
圖 7-37 m 面 ZnO 磊晶薄膜中晶體缺陷行為於三度空間中示意圖，(a)線缺陷與面缺陷，(b)面缺陷行為示意圖.....	109
圖 7-38 $(1\bar{3}\bar{4}0)$ 面 ZnO 磊晶薄膜中晶體缺陷行為於三度空間中示意圖，(a)線缺陷與面缺陷，(b)面缺陷行為示意圖.....	110
圖 8-1 自組裝直立式 CVD 系統示意圖.....	112
圖 8-2 (a)沉積時間為 20 分鐘後 ZnO 非連續膜之 XRD 與(b)沉積時間為 40 分鐘之 ZnO 薄膜 XRD 圖形.....	114
圖 8-3 (a)~(c)沉積時間為 20 分鐘之 a 面 ZnO 不同倍率與區域的平面 SEM 影像，(d)放大島狀晶粒之影像.....	115
圖 8-4 (a)與(b)沉積時間為 40 分鐘之 a 面 ZnO 不同區域的平面 SEM 影像.....	116
圖 8-5 以 ZnO 的 a 面與 LAO 的(001)面作為投影面所繪之 a 面 ZnO 晶區平面晶粒成長接合示意圖，(a)兩個互相垂直之 a 面 ZnO 晶區島狀晶粒尚未接合，(b)兩個互相垂直 a 面 ZnO 晶區成長接合.....	118
圖 8-6 以 ZnO 的 a 面與 LAO 的(001)面作為投影面所繪之 a 面 ZnO 晶區接合界面示意圖，(a)已接合之兩個 a 面 ZnO 晶區與一獨立 a 面 ZnO 晶區，(b)三晶區完全接合後所形成之 L 字型晶區輪廓與(c)PVTEM 實際拍攝所得之晶區輪廓影像.....	119
圖 8-7 (001)LAO 上 a 面 ZnO 薄膜平面 SEM 影像.....	120

圖 8-8 (a)以區軸 $[0001]_{\text{ZnO}}$ 實際拍攝所得之(112)LAO 上 m 面 ZnO 磊晶薄膜 BF XTEM 影像，(b) (112)LAO 上 m 面 ZnO 島狀晶粒成長接合橫截面示意圖，投影面為 ZnO 之 c 面	122
圖 8-9 (112)LAO 上 m 面 ZnO 磊晶薄膜平面 SEM 影像	122
圖 8-10 (112)LAO 上 m 面 ZnO 晶體成長三度空間立體投影示意圖，(a)三獨立 m 面 ZnO 島狀晶粒尚未接合與(b)m 面 ZnO 晶粒成長接合示意圖	123
圖 8-11 (a)以區軸 $[0001]_{\text{ZnO}}$ 實際拍攝所得之(114)LAO 上 $(1\bar{3}\bar{4}0)$ 面 ZnO 磊晶薄膜 BF XTEM 影像，(b) (114)LAO 上 $(1\bar{3}\bar{4}0)$ 面 ZnO 島狀晶粒成長接合橫截面示意圖，投影面為 ZnO 之 c 面	125
圖 8-12 (a)以區軸 $[0001]_{\text{ZnO}}$ 拍攝所得之(114)LAO 上 $(1\bar{3}\bar{4}0)$ 面 ZnO 磊晶薄膜表面 HR XTEM 影像，(b)為(a)之相對應 FFT 圖形，(c)為放大圖(a)右方平整面區域之 HR XTEM 影像	126
圖 8-13 以以區軸 $[0001]_{\text{ZnO}}$ 投影所得之 ZnO 原子排列關係示意圖	126
圖 8-14 (114)LAO 上 $(1\bar{3}\bar{4}0)$ 面 ZnO 磊晶薄膜平面 SEM 影像.....	127
圖 8-15 (114)LAO 上 $(1\bar{3}\bar{4}0)$ 面 ZnO 晶體成長三度空間立體投影示意圖，(a)兩獨立 ZnO 島狀晶粒尚未接合與(b)ZnO 島狀晶粒成長接合示意圖	128



表目錄

表 4-1 非極性 ZnO 薄膜成長參數	29
表 4-2 雙電子束繞射條件與缺陷位移向量關係	37



第一章 緒論

隨著科技的進步，光電相關產品的研發不斷在尋找新興材料。過去十年間，氧化鋅 (Zinc Oxide, ZnO) 因具備許多優異的物理性質而以極具潛力與前瞻性的姿態在這些相關領域引起一股研究熱潮。

1.1 氧化鋅基本性質與其磊晶薄膜之應用

ZnO 屬於二六族化合物半導體材料，主要之晶體結構為六方纖鋅礦結構(hexagonal wurtzite structure)，其空間群為 $P6_3mc$ ，如圖 1-1 所示。在該結構中，原子堆疊方式為六方最密堆積結構，且 Zn 原子與 O 原子沿 c 軸方向交互堆疊形成 $\alpha a \beta b \alpha a \beta b$ 之排序，但為了方便，一般通常直接簡化為 ABAB。晶格常數為 $a=b=3.249 \text{ \AA}$ 與 $c=5.206 \text{ \AA}$ ，其 a 軸與 b 軸之夾角為 120° ，a 軸與 c 軸之夾角為 90° 。在 ZnO 晶體中，Zn 位置為 $x:0.3333$ 、 $y:0.6667$ 、 $z:0$ ，O 位置為 $x:0.3333$ 、 $y:0.6667$ 、 $z:0.3826$ 。ZnO 具備相當寬的直接能隙材料，其能隙值於室溫下為 3.37 eV ，同時擁有相當高的激子束縛能(60 meV)。在 Zn 與 O 的氣氛下所製備的 ZnO 薄膜，由於常出現間隙型 Zn 原子與 O 空缺而常使 ZnO 薄膜具有 n 型半導體的特性[1.1~1.3]。上述之基本性質讓 ZnO 非常適合於透明導電薄膜[1.4]、短波長發光元件[1.5~1.7]與紫外光雷射的應用上極具優勢[1.8~1.10]。

在光電半導體元件中，目前藍光發光二極體(light emitting diode, LED)是由氮化鎵 (Gallium Nitride, GaN) 主導。然而由於 ZnO 與 GaN 不但擁有相同的晶體結構且兩者之晶格常數亦極為接近(GaN: $a=b=3.185 \text{ \AA}$ 、 $c=5.185 \text{ \AA}$)，再加上 ZnO 有著更高的激子束縛($\sim 60 \text{ meV}$)能可提高其發光效率[1.11]。同時因為 ZnO 與 GaN 相似的結構性質，使得原先已普遍使用作為 GaN 磊晶薄膜的基板可直接轉移作為 ZnO 磊晶薄膜成長所需的基板，因此 ZnO 磊晶薄膜的製備應用在短波長發光元件方面擁有極佳的前瞻性。而在磊晶薄膜成長方面，相對於 GaN 磊晶薄膜的高製程溫度($850^\circ\text{C} \sim 1050^\circ\text{C}$)，ZnO 磊晶薄膜可在相對較低的溫度下成長得到($550^\circ\text{C} \sim 750^\circ\text{C}$)，對製程成本的考量有著正面的效益且極具競爭力[1.10]。

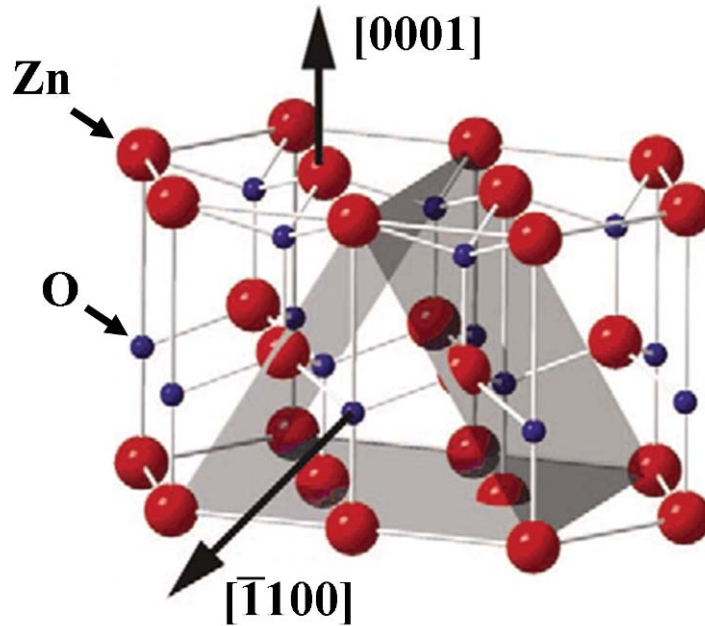


圖 1-1 六方堆積纖鋅礦結構氧化鋅原子模型[1.12]

1.2 非極性氧化鋅磊晶薄膜之優點

一般用於市面上傳統的藍光 LED 元件主要為 c 面(0001)GaN 元件結構建構於 c 面(0001)藍寶石(Al_2O_3 , sapphire)基板上[1.13, 1.14]，且在 ZnO 磊晶薄膜的研究方面已有大量的研究同樣為以 c 面 sapphire 作為成長時的基板[1.10, 1.15~1.18]。在六方堆積纖鋅礦結構中包含極性(polar)與非極性(non-polar)方向，一般沿 c 軸[0001]方向成長所得之 c 面六方纖鋅礦結構則為極性面磊晶薄膜，若磊晶薄膜沿著 a 軸($\langle 11\bar{2}0 \rangle$)方向或 m 軸($\langle 10\bar{1}0 \rangle$)方向成長所得之 a 或 m 面向則為非極性面磊晶薄膜，其方位面向之關係如圖 1-2 所示。當該結構材料沿極性方向之尺寸縮小至量子等級時，如 LED 中的量子井，在外加電場方向平行 c 軸的情況下，其自發性的壓電極化效應(極化值為 -0.057 C/m^2)會造成能帶結構在空間分佈上的錯位[1.19]，而使電子電洞再結合效率降低，其相關之能帶示意圖如圖 1-3(a)。但若該量子井結構沿非極性方向成長製備而成時，並不會有壓電極化效應，其電子電洞重合的效率則可提升，如圖 1-3(b)。然而目前傳統 LED 中的量子井皆建構於一層厚度約幾微米的 c 面磊晶薄膜之上，因此為使電子電洞再結合率提高，進而提升發光元件之內部量子效應[1.20, 1.21]，非極性 ZnO 磊晶薄膜的研究將變得極為重

要。

本研究主要在探討非極性 ZnO 磊晶薄膜生長於不同面向之鋁酸鏷(LaAlO₃, LAO)單晶基板上時所呈現出不同的顯微結構特性。藉由其顯微結構之特性與行為便瞭解薄膜成長機制，進而改善其製程，有助於提升非極性 ZnO 磊晶薄膜之品質。

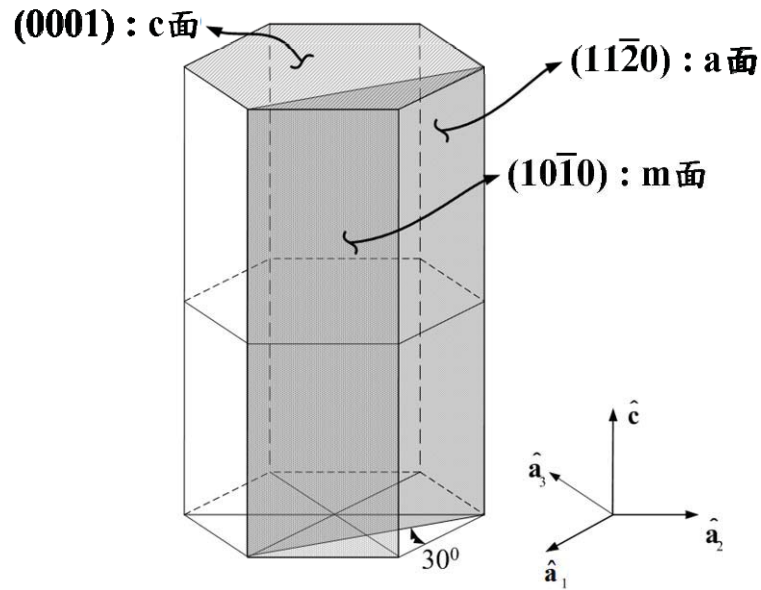


圖 1-2 六方堆積結構 c、a 與 m 面幾何關係圖

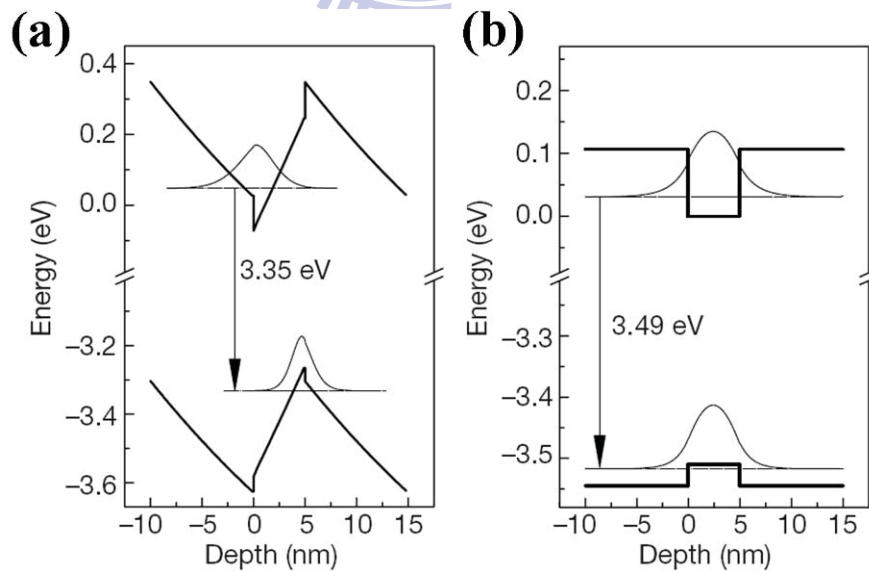


圖 1-3 (a)極化效應所造成的能帶改變示意圖與(b)無極化效應時的能帶示意圖

(此能帶結構為 GaN/Al_{0.1}Ga_{0.9}N 量子井)[1.21]

參考文獻

- [1.1] D. C. Look, D. C. Reynolds, J. R. Sizelove, R. L. Jones, C. W. Litton, G. Cantwell, and W. C. Harsch, “*Electrical properties of bulk ZnO*” *Solid State Commun.* **105** (1998) 399
- [1.2] D. C. Look, J. W. Hemsky, and J. R. Sizelove, “*Residual Native Shallow Donor in ZnO*” *Phys. Rev. Lett.* **82** (1999) 2552
- [1.3] S. Im, B. J. Jin, and S. Yi, “*Ultraviolet emission and microstructural evolution in pulsed-laser-deposited ZnO films*” *J. Appl. Phys.* **87** (2000) 4558
- [1.4] M. Chen, Z. L. Pei, X. Wang, C. Sun, and L. S. Wen, “*Structural, electrical, and optical properties of transparent conductive oxide ZnO: Al film prepared by dc magnetron reactive sputtering*” *J. Vac. Sci. Technol.*, **19** (2001) 963
- [1.5] Y. Ryu, T.-S. Lee, J. A. Lubguban, H. W. White, B.-J. Kim, Y.-S. Park, and C.-J. Youn, “*Next generation of oxide photonic devices: ZnO-based ultraviolet light emitting diodes*” *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 241108
- [1.6] S. J. Jiao, Z. Z. Zhang, Y. M. Lu, D. Z. Shen, B. Yao, J. Y. Zhang, B. H. Li, D. X. Zhao, X. W. Fan, and Z. K. Tang, “*ZnO p-n junction light-emitting diodes fabricated on sapphire substrates*” *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 031911
- [1.7] W. Z. Xu, Z. Z. Ye, Y. J. Zeng, L. P. Zhu, B. H. Zhao, L. Jiang, J. G. Lu, H. P. He, and S. B. Zhang, “*ZnO light-emitting diode grown by plasma-assisted metal organic chemical vapor deposition*” *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 173506
- [1.8] Y. Chen, D. M. Bagnall, H. J. Koh, K. T. Park, K. Hiraga, Z. Zhu, and T. Yao, , “*Plasma assisted molecular beam epitaxy of ZnO c-plane sapphire: growth and characterization*”. *J. Appl. Phys. Lett.* **84** (1998) 3912
- [1.9] Z. K. Tang, G. K. L. Wong, P. Yu, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, and Y. Segawa, “*Room-temperature ultraviolet laser emission from self- assembled ZnO microcrystallite thin films*” *Appl. Phys. Lett.* **72** (1998) 3270
- [1.10] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, “*A comprehensive review of ZnO materials and devices*” *J. Appl. Phys.* **98** (2005) 041301

- [1.11] S.J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo, and T. Steiner, “Recent progress in processing and properties of ZnO” *Prog. Mater. Sci.* **50** (2005) 293
- [1.12] P. J. Pauzauskie, and P. Yang, “Nanowire photonics” *Mater. Today* **9** (2006) 36
- [1.13] S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh, “Candela-class high-brightness InGaN/AlGaIn double-heterostructure blue-light-emitting diodes” *Appl. Phys. Lett.* **64** (1994) 1687
- [1.14] S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh, “High-Power GaN P-N Junction Blue-Light-Emitting Diodes” *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1991) L1998.
- [1.15] I. Ohkubo,¹ 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** (2000) 514
- [1.16] A. Ohtomo, R. Shiroki, I. Ohkubo, H. Koinuma, and M. Kawasaki, “Thermal stability of supersaturated $Mg_xZn_{1-x}O$ alloy films and $Mg_xZn_{1-x}O/ZnO$ heterointerfaces” *Appl. Phys. Lett.* **75** (1999) 4088
- [1.17] S. -H. Lim, D. Shindo, H. -B. Kang, and K. Nakamura, “Structural characterization of epitaxial ZnO films grown on (0 0 0 1) Al_2O_3 by electron cyclotron resonance-assisted molecular beam epitaxy” *J. Cryst. Growth* **255** (2001) 208
- [1.18] W.-R. Liu, W.F. Hsieh, C.-H. Hsu, K.S. Liang, and F.S.-S. Chien, “Influence of the threading dislocations on the electrical properties in epitaxial ZnO thin films” *J. Cryst. Growth* **297** (2006) 294
- [1.19] F. Bernardini, V. Fiorentini, and D. Vanderbilt, “Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides” *Phys. Rev. B* **56** (1997) R10024
- [1.20] D.A.B. Miller, D. C. Chemla, T. C. Damen, A. C. Gossard, W. Wiegmann, T. H. Wood, and C. A. Burrus, “Band-Edge Electroabsorption in Quantum Well Structures: The Quantum-Confined Stark Effect” *Phys. Rev. Lett.* **53** (1984) 2173
- [1.21] 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** (2000) 865

第二章 非極性氧化鋅磊晶薄膜相關研究

在過去幾年中，為了避免發光元件中量子井內部壓電極化效應所造成元件發光效能的降低，非極性磊晶薄膜的研究因此蔚為風潮，其中包含 ZnO 單晶成長，同質與異質磊晶薄膜成長。此章節將針對非極性 ZnO 異質磊晶薄膜成長與顯微結構的相關研究結果進行回顧整理與探討。

2.1 磊晶薄膜與單晶基板間晶格不匹配之影響

晶格不匹配度或晶格錯配量是一般磊晶薄膜與其異質單晶基板間必定會存在的一個現象。此一現象的成因是由於自然界中並無兩種晶體具有一模一樣的晶格常數，因此當兩種不同成份及結構的單晶結合在一起，其兩者的異質界面間必有一個晶格不匹配度 [2.1]。晶格不匹配度可透過下列公式計算：

$$\text{晶格不匹配度 } \delta = \frac{|a_f - a_s|}{a_s} \times 100\%$$

a_f : 薄膜材料之晶格常數或異質界面間薄膜側的單位週期銜接長度

a_s : 基板材料之晶格常數或異質界面間基板側的單位週期銜接長度

通常當磊晶薄膜沉積在單晶基板上時，雖然薄膜材料與基板有著不一樣的晶格常數，但在薄膜沉積最初期，薄膜厚度仍非常薄的情況之下，薄膜材料會受到底下基板的影響而承受張應力或是拉應力。當薄膜材料晶格較基板的晶格來的大時，則薄膜會遭受壓應力，如圖 2-1(a)。當薄膜材料晶格較基板的晶格為小時，薄膜便承受拉應力，如圖 2-1(b)所示。然而此一應變並不會持續至薄膜沉積完畢，通常當薄膜沉積至一定厚度，薄膜無法繼續承受晶格差異所造成的應力時，薄膜會產生一種所謂的鬆弛(relaxation)現象。鬆弛現象產生後，其異質界面則會出現多餘半平面，該多餘半平面的位置則為錯配差排(misfit dislocations, MDs)。在薄膜承受壓應力的情況下，鬆弛後相對於薄膜，基板側會出現多餘半平面。當薄膜承受拉應力的情形下，鬆弛後相對於基板，薄膜側會出現多餘半平面，如圖 2-1(a)與(b)所表示。由結果來看，MDs 則被視為釋放異質磊晶界面應

力的產物。

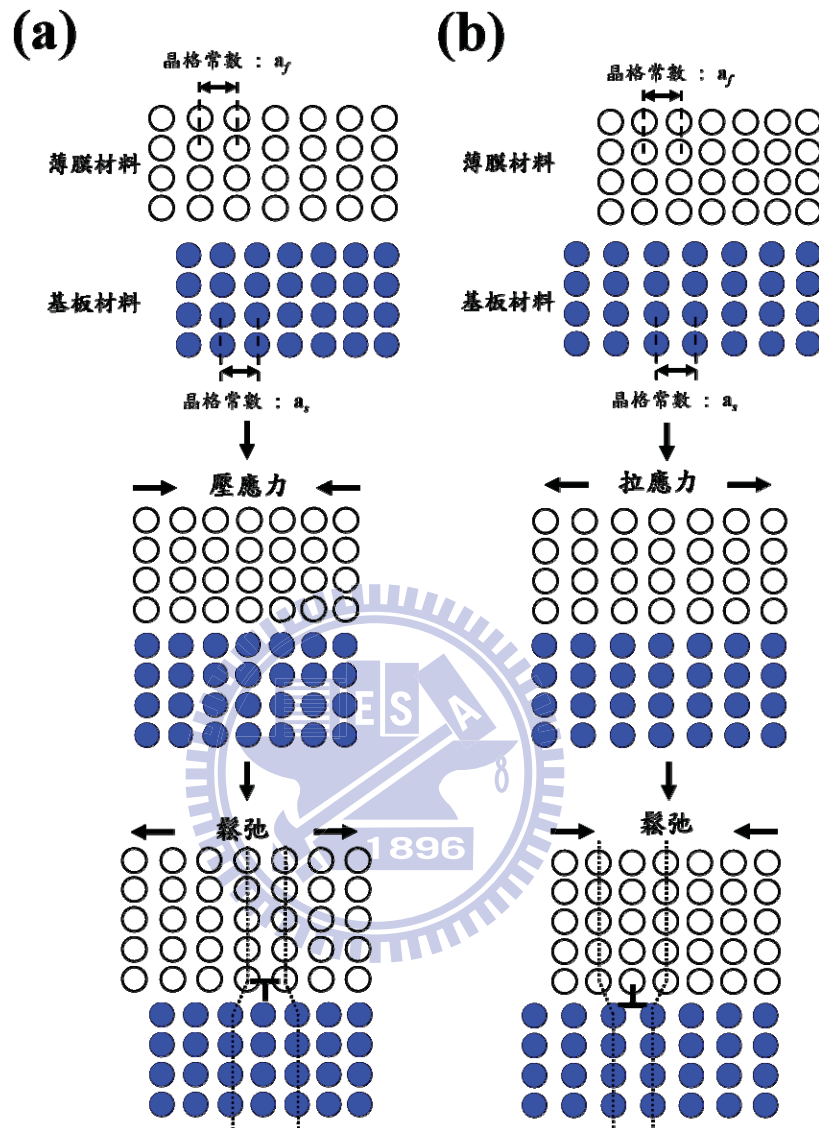


圖 2-1 (a) 薄膜材料晶格常數大於基板材料時所承受之應力與鬆弛現象示意圖

與 (b) 薄膜材料晶格常數小於基板材料時所承受之應力與鬆弛現象示意圖

當薄膜鬆弛後 MDs 形成時的薄膜厚度則為臨界厚度(critical thickness)，其臨界厚度大小與其晶格不匹配度成反比，而 MD 的間距則也與其不匹配度成反比。MD 的平均間距可透過以下公式計算得知：

$$\text{MD 平均間距 } D = d / \delta$$

d : 界面接合單位週期長度

δ :晶格不匹配度

當磊晶薄膜產生鬆弛後，薄膜繼續成長，界面中部份的 MDs 則會隨著薄膜的成長延伸至薄膜內部，最後在磊晶薄膜內形成貫穿式差排(threading dislocations, TDs)。磊晶薄膜中的差排會造成非輻射再結合中心，因此對於 LED 等光電元件的應用，會造成其發光效率降低[2.2, 2.3]。

與傳統極性面 c 面 ZnO 磊晶薄膜具有六軸對稱等向性的晶格錯配相比，對於非極性 ZnO 磊晶薄膜成長時所受到的晶格不匹配度而言，其受到的影響屬於雙軸非等向性，為承受該非等向性的晶格錯配所造成的應變會直接造成 ZnO 晶體形成非等向性的應變。當薄膜厚度不夠形成完全鬆弛現象時，磊晶薄膜可能因為其雙軸非等向性的應變造成其晶體結構變形而成為非對稱結構。一單晶膜之晶體結構對稱性遭到應變，會連帶會影響原本的電子能帶結構，使內部量子效應降低[2.4, 2.5]。為達高品質磊晶薄膜於發光元件應用之目標，單晶基板的選擇需具備與磊晶薄膜間有極小的晶格不匹配度且不同軸向的不匹配度大小越接近越好的要件。

2.2 非極性氧化鋅磊晶薄膜成長方法與基板

當前非極性 ZnO 磊晶薄膜已可利用不同的成長方式獲得，例如有機金屬化學氣相沉積法(Metal Organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD)[2.6]、分子束磊晶(Molecular Beam Epitaxy, MBE)[2.7~2.9] 與脈衝雷射沉積法 (pulsed laser deposition, PLD)[2.10~2.12]。其中 MOCVD 製程方式使用之前驅物多為二乙基鋅(Diethylzinc, DEZn) 與氧氣(Oxygen gas, O₂)。MOCVD 之沉積原理基本上便為將前驅物通入高溫反應腔體，前驅物隨之裂解再反應，例如二乙基鋅會裂解為鋅與碳氫化合物，Zn 與 O 便可反應形成 ZnO 沉積於基板上[2.13~2.15]。此法最大的優點在於便宜且可直接轉移至產業應用，對於目前 LED 的製程只需將原本沉積 GaN 所使用之前驅物更換即可。至於 MBE 與 PLD 則需要較高的真空環境進行磊晶薄膜的成長，成本較高，但可獲得較高品質的磊晶薄膜。有別於一般 MOCVD 通入有機氣體進行薄膜沉積成長，MBE 是採用超高真空蒸鍍

的概念。MBE 中磊晶薄膜沉積方式是利用加熱蒸鍍源的材料使其蒸發，由於腔體環境處於超高真空使得其內部的原子或分子具有極長的平均自由路徑，因此蒸發出來的材料會以原子束或分子束的方式噴向基板。而在蒸鍍源前方會設置擋閥，藉由精準控制擋閥的開關可在基板表面達到原子層磊晶成長的水準。至於 PLD 法與 MBE 同樣屬於物理氣相沉積法的一種，PLD 是利用真空腔體外所搭配之高能量密度的脈衝雷射光透過視窗進入腔體內部後照射在欲鍍材料靶材的表面上，此時靶材表面的物質會瞬間蒸發後沉積在基材上面。MBE 與 PLD 製程中皆是將欲鍍材料直接以物理性的方式在高真空環境下轉移至基板表面，同時可再搭配反射高能電子繞射(reflection high energy electron diffraction, RHEED)儀進行即時鍍膜監測，因此對於磊晶薄膜的結晶性與平坦度控制皆較為優良 [2.1]，因此在一般實驗室中，MBE 與 PLD 往往被使用作為新磊晶薄膜基板之可行性測試。

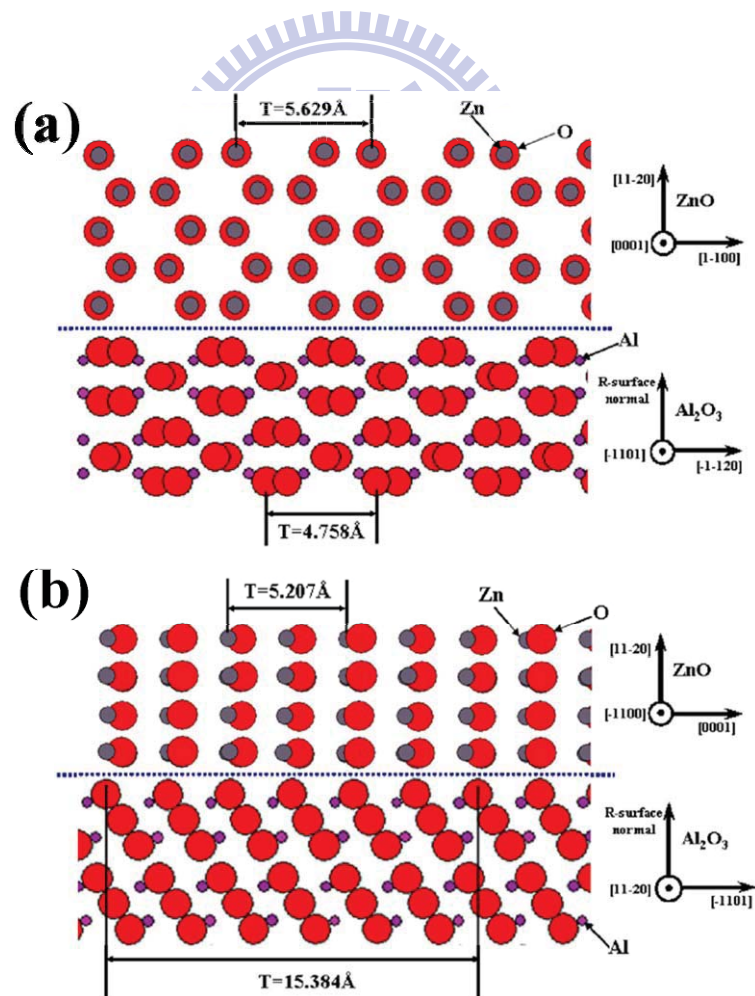


圖 2-2 (a)由 ZnO 之 c 面與(b)由 ZnO 之 m 面投影所得 a 面 ZnO 與 r 面 sapphire 磊晶結構關係圖[2.16]

目前而言，同樣具有六方晶體結構的 r 面 $\{10\bar{1}2\}$ 藍寶石結構的氧化鋁 (Al_2O_3 , sapphire) 最常被使用作為基板而得到非極性 a 面的 ZnO 磊晶薄膜。a 面 ZnO 與 r 面 sapphire 磊晶結構關係，如圖 2-2(a) 與 (b) 所示，兩者之晶體方位關係為 $[1\bar{1}00]_{\text{ZnO}} // [\bar{1}\bar{1}20]_{\text{sapphire}}$ 與 $[0001]_{\text{ZnO}} // [\bar{1}101]_{\text{sapphire}}$ 。然而 a 面 ZnO 與 r 面 sapphire 之間存在著一固定的晶格不匹配度，在沿 ZnO 的 c 軸方向其晶格不匹配程度約 1.5%，但在沿 ZnO 的 m 軸方向，其晶格不匹配度則高達約 18.0%，該薄膜 x-ray Rocking curve 半高寬最小為 0.36° [2.16, 2.17]。如前一節所述，在磊晶薄膜的成長中，其晶格不匹配度是一個既定的現象，因此無法藉由任何製程方式或參數條件來改變。唯一可以改變的方式便是改變其磊晶薄膜的基板種類。因此，近來有許多的研究朝向使用不同的基板來取代 sapphire，進行非極性 ZnO 磊晶薄膜的成長。最簡單的方式則為將 r 面 sapphire 基板改為 m 面 sapphire 基板 [2.18, 2.19]，而 ZnO 薄膜與 sapphire 基板之間的晶體結構方位關係為 $[11\bar{2}0]_{\text{ZnO}} // [0001]_{\text{sapphire}}$ 與 $[0001]_{\text{ZnO}} // [11\bar{2}0]_{\text{sapphire}}$ ，如圖 2-3 所示。雖然此基板可以得到另一面向的非極性 ZnO 磊晶薄膜，然而當 m 面 ZnO 沉積於 m 面 sapphire 基板時，沿 ZnO 的 c 軸方向其晶格不匹配程度高達 9.4%，而沿 ZnO 的 a 軸方向，其晶格不匹配度更高達 24.9%。為了使磊晶薄膜與基板間的晶格不匹配度大幅降低，正方晶系的鋁酸鋰 (LiAlO_2) 基板也成功的被採用來成長非極性面的 ZnO 磊晶薄膜。使用 (100) 面向的鋁酸鋰作為基板可得到 m 面的 ZnO 磊晶薄膜，其薄膜之 x-ray Rocking Curve 半高寬可達 0.1612° [2.20~2.22]，該晶體結構幾何方位關係為 $[0001]_{\text{ZnO}} // [010]_{\text{LiAlO}_2}$ 與 $[1\bar{2}10]_{\text{ZnO}} // [001]_{\text{LiAlO}_2}$ 如圖 2-4 所示。晶格不匹配度在沿 ZnO 的 a 軸為 3.47%，而沿 ZnO 的 c 軸則為 2.71%。當使用 (302) 面向的鋁酸鋰作為基板則可得到 a 面的 ZnO 磊晶薄膜 [2.23, 2.24]，該晶格不匹配度在沿 ZnO 的 m 軸為 4.93%，而沿 ZnO 的 c 軸則為 0.73%，圖 2-5 為兩者之間原子模型示意圖。鋁酸鋰基板比起 r 及 m 面 sapphire 作為基板時具有較低的晶格不匹配度且其非等向性錯配程度也來的明顯小許多。然而當 ZnO 磊晶薄膜成長溫度高於 600°C 時，鋰原子會在磊晶薄膜與基板間產生擴散的行為 [2.25]，此擴散可能會造成 ZnO 磊晶薄膜受到污染而導致成份改變或點缺陷形成。

為保有與非極性 ZnO 磊晶薄膜擁有較低的晶格不匹配量，基板的熱穩定性必須同時納入考量。屬於陶瓷氧化物鈣鈦礦結構之(001)面向的鈦酸鋇(SrTiO_3 , STO)基板亦被使用來作為 a 面 ZnO 薄膜的成長[2.26~2.28]。STO 基板與 a 面 ZnO 之間的晶格不匹配度在沿 ZnO 的 m 軸與 c 軸方向分別為 1.9% 與 5.7%。雖然可以在(001)面的 STO 基板上成功沉積出單純 a 面的 ZnO 薄膜，但該 ZnO 薄膜卻存在兩種互相垂直的晶體方位。雖然已知 a 面 ZnO 是由兩種互相垂直的晶區所組成，但對其內部微結構的細節仍處於未知的狀態。此單一面向之薄膜卻由不同晶區所構成的現象同樣在以(001)面向的氧化鎂(MgO)作為基板時所沉積得到之 m 面 ZnO 薄膜中被發現[2.29]。

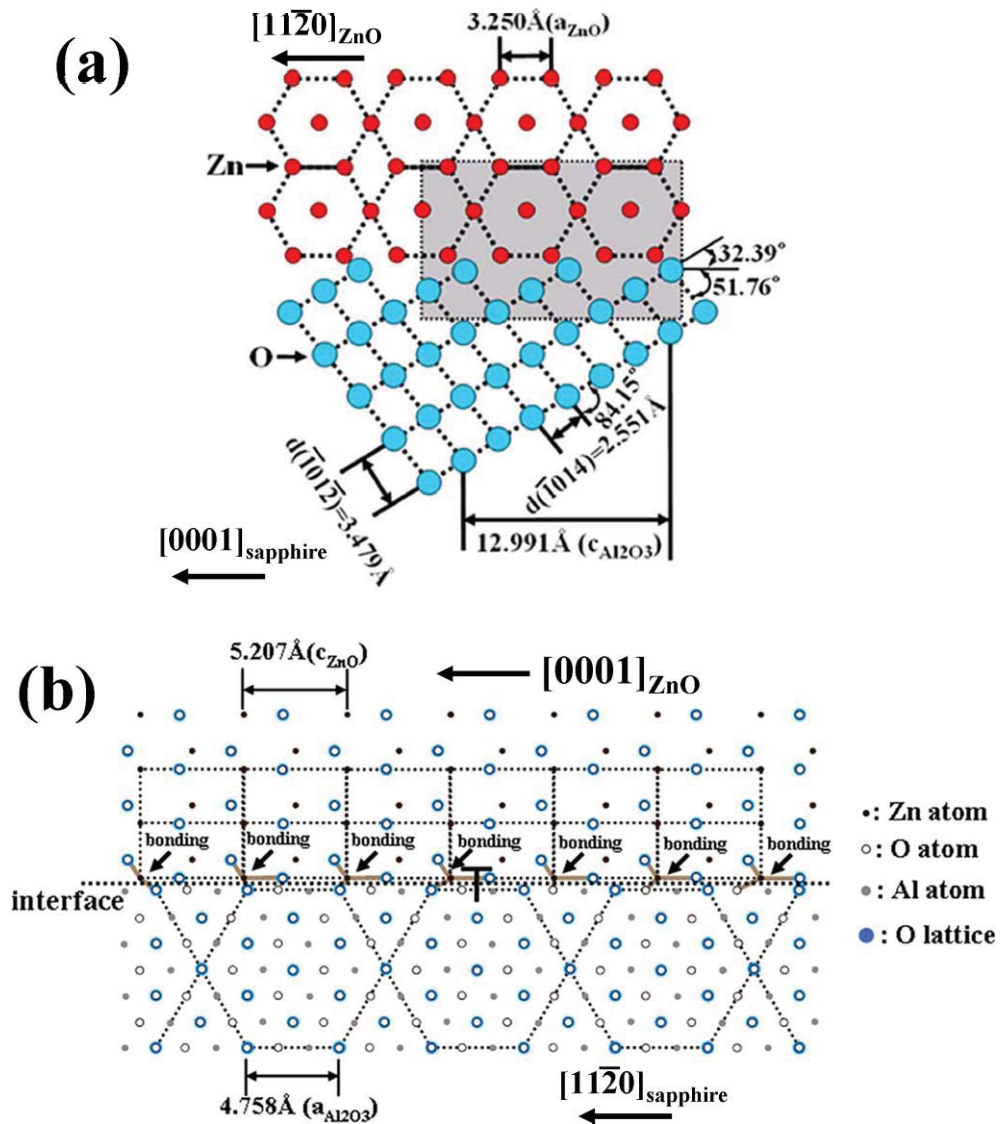


圖 2-3 (a)由 ZnO 之 c 面與(b)ZnO 之 a 面投影所得 m 面 ZnO 與 m 面 sapphire 磊晶結構關係圖[2.19]

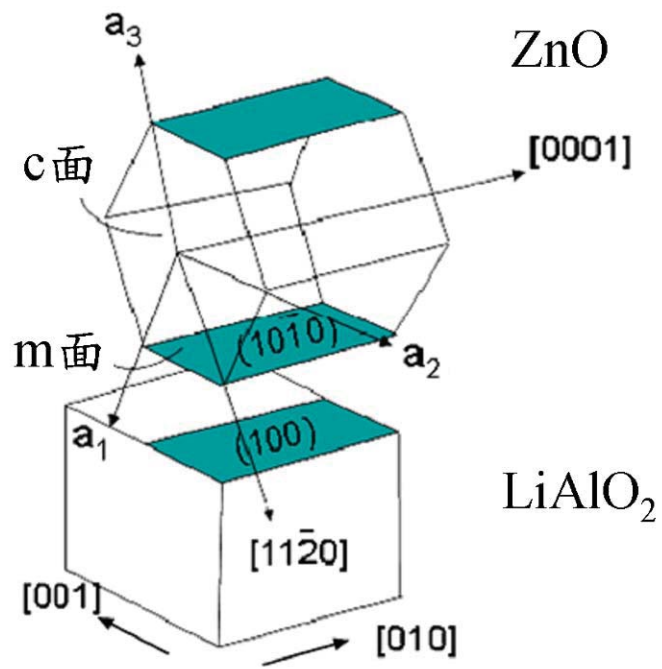


圖 2-4 鋁酸鋰(100)面與 m 面 ZnO 之幾何關係示意圖[2.22]

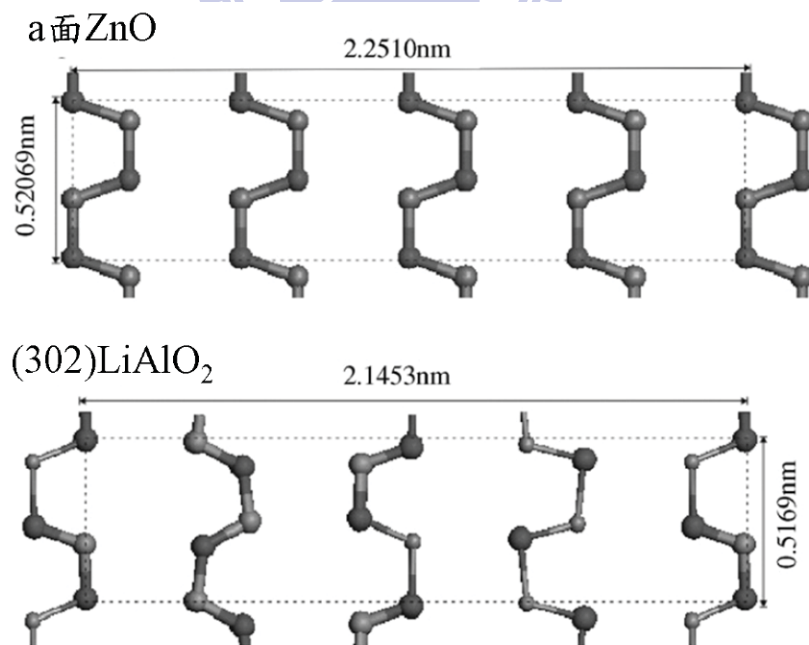


圖 2-5 ZnO 之 a 面與鋁酸鋰(302)面原子排列示意圖[2.23]

2.3 非極性氧化鋅磊晶薄膜之晶體缺陷

雖然經過多年研究，非極性 ZnO 磊晶薄膜的成長技術卻尚未非常完善與成熟，但對於其磊晶薄膜內部的晶體缺陷，已有許多研究呈現出有系統的探討。以目前眾多的研究結果顯示，非極性 ZnO 磊晶薄膜與傳統極性面 c 面 ZnO 磊晶薄膜內部具有的晶體缺陷型態有顯著的差異，由於 ZnO 與 GaN 具有相同的晶體結構，因此非極性 ZnO 與 GaN 磊晶薄膜中的缺陷型態極為相近。許多相關研究也常透過非極性 GaN 磊晶薄膜的結果進行推論與觀察非極性 ZnO 中的缺陷行為。

磊晶薄膜中 TDs 的存在是難以避免的，而 TDs 的形成主要分為兩種，一種為先前已說明過的，異質磊晶界面中部份的 MDs 會隨著磊晶的成長而延伸至磊晶薄膜內部形成 TDs[2.1, 2.30, 2.31]。第二種 TDs 形成的原因則是與薄膜成長的過程有關，所有磊晶成長的方式中，包括 MOCVD、MBE 與 PLD，鍍膜材料皆會先在基板上成核與成長，當成長之晶粒開始與其它鄰近的晶粒合時，由於晶格不匹配的因素，晶粒的接合並不完美，往往會有些小角度或是排列不整齊的結果，當這些晶粒接合後，便會出現小角度晶界，導致形成差排核，之後所形成的差排包含完整差排與部份差排，而部份差排或完整差排會再產生交互作用，爾後所繼續成長的薄膜便會在這些地方向上延伸出現 TDs[2.32~2.35]。有別於 c 面 ZnO 磊晶薄膜的 TDs 主要為具有布格向量(Burgers vector) 為 $1/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$ 的刃差排與具有布格向量為 $1/3 \langle 11\bar{2}3 \rangle$ 的混合式差排[2.36, 2.37]，非極性 ZnO 磊晶薄膜中主要則為具有布格向量為 $1/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$ 的混合式與螺旋式差排，以及具有布格向量為 $\langle 0001 \rangle$ 的刃差排[2.38~2.40]。除了 TDs 外，非極性 ZnO 中最大的不同在於，其磊晶薄膜中含有大量的 I_1 型基面疊差(basal stacking faults, BSFs)，該疊差之位移向量為 $1/6 \langle 20\bar{2}3 \rangle$ ，該向量可分解為 $1/3 \langle 10\bar{1}0 \rangle$ 之蕭克利部份差排(Shockley partial dislocation)與 $1/2 \langle 0001 \rangle$ 之法蘭克部份差排(Frank partial dislocation)。其 I_1 型疊差會使原本 ABABAB 的堆疊方式改變為 ABABCBC，如圖 2-6(a)所示。圖 2-6(b)則為實驗中實際觀察所得之具有一 BSF 之晶格影像。根據理論計算，在六方最密堆積結構中， I_1 型的 BSF 具有最低的能量，因此造成大多數非極性 ZnO 與 GaN 磊晶薄膜缺陷分析研究中幾

乎都只觀察到 I_1 型 BSF 的原因 [2.41, 2.42]。

對於非極性與極性纖鋅礦結構的化合物半導體材料(GaN 與 ZnO)缺陷最大的差異點在具有位移向量為 $1/6 \langle 20\bar{2}3 \rangle$ 之 BSF 與具有布格向量為 $1/3 \langle 11\bar{2}3 \rangle$ 的混合式差排。對於一般極性面生長所得的磊晶薄膜，在異質界面上方會出現許多 BSF，由於 BSF 平行於 c 面，且薄膜成長方向垂直 BSF，大多數的 BSF 便會在 c 面上交互作用 [2.43]，最後結合形成具有布格向量為 $1/3 \langle 11\bar{2}3 \rangle$ ($1/6 \langle 20\bar{2}3 \rangle + 1/6 \langle 02\bar{2}3 \rangle$) 的混合式貫穿差排向上延伸。在極性面磊晶薄膜的成長過程中，亦有一些具有 $1/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$ 向量的刃差排與具有 $\langle 0001 \rangle$ 向量的螺旋差排結合形成具有布格向量為 $1/3 \langle 11\bar{2}3 \rangle$ 的混合式貫穿差排。因此在傳統極性面的磊晶薄膜中具有布格向量為 $1/3 \langle 11\bar{2}3 \rangle$ 的混合式貫穿差排數量相當之多。對非極性磊晶薄膜的成長而言，其成長方向與 BSF 平行，當 BSF 形成後會繼續向上延伸成為一平面缺陷，再加上成長方向與型態的不同，在非極性磊晶薄膜中為數最多的缺陷便為具有位移向量為 $1/6 \langle 20\bar{2}3 \rangle$ 之 BSF [2.17, 2.19]。

不論是 TDs 或是 BSFs，兩者皆是在磊晶薄膜成長過程中出現，顯然這些晶體缺陷的行為與磊晶薄膜的成長有相當程度的關連性。因此瞭解磊晶薄膜中晶體的缺陷行為則顯得格外重要，藉由這些缺陷最終所呈現的型態進行推論，並瞭解其磊晶的成長機制。這些結果將有助於往後調整磊晶成長的條件與參數，進而達到改善磊晶品質。

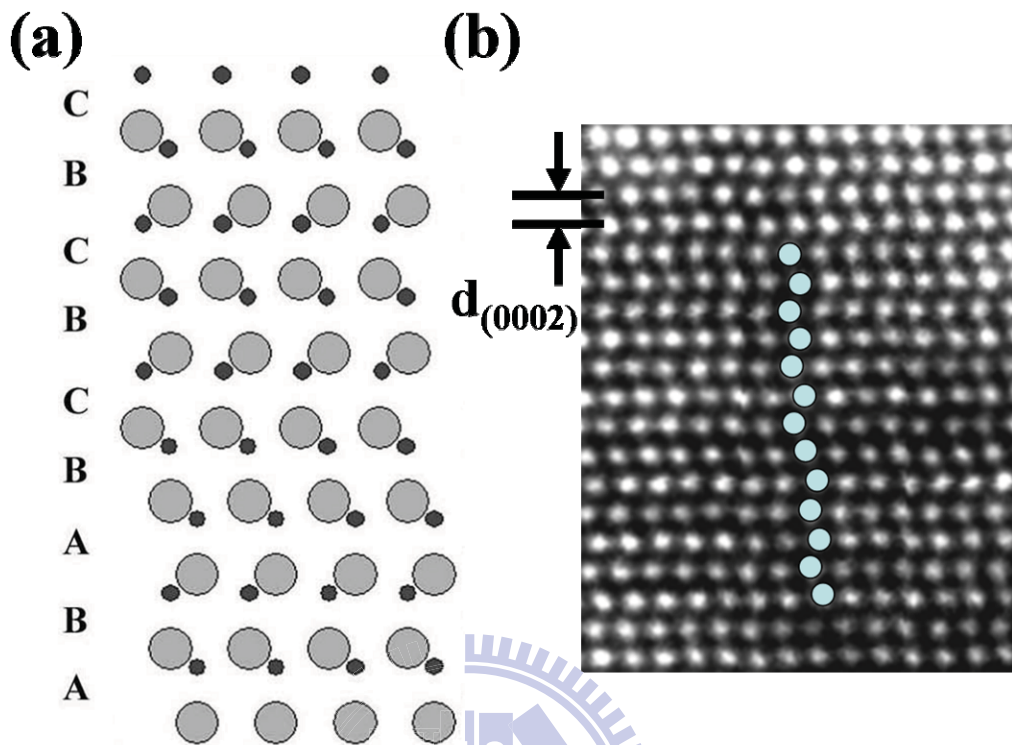


圖 2-6 (a)以 a 面為投影面所得之 BSF 原子堆疊模型[2.41]
與(b)實驗實際觀察具有一 BSF 之晶格影像(該材料為 GaN)

參考文獻

- [2.1] M. Ohring, "Materials science of thin films" Academic Press, Oxford UK p417-439 (2002)
- [2.2] M. Fukuda, "Optical Semiconductor Devices" John Wiley & Sons. Inc. (1999)
- [2.3] T. Sugahara, H. Sato, M. Hao, Y. Naoi, S. Kurai, S. Tottori, K. Yamashita, K. Nishino, L. T. Romano, and S. Sakai, "Direct Evidence that Dislocations are Non-Radiative Recombination Centers in GaN" Jpn. J. Appl. Phys. **37** (1998) L398
- [2.4] D. S. Li, H. Chen, H. B. Yu, X. H. Zheng, Q. Huang, and J. M. Zhou, "Anisotropy of a-plane GaN grown on r-plane sapphire by metalorganic chemical vapor deposition" J. Cryst. Growth **265** (2004) 107
- [2.5] V. Darakchieva, T. Paskova, M. Schubert, H. Arwin, P. P. Paskov, B. Monemar, D.

- Hommel, M. Heuken, J. Off, F. Scholz, B. A. Haskell, P. T. Fini, J. S. Speck, and S. Nakamura, “*Anisotropic strain and phonon deformation potentials in GaN*” *Phys. Rev. B* **75** (2007) 195217
- [2.6] C. R. Gorla, W. E. Mayo, S. Liang, and Y. Lu, “*Structure and interface-controlled growth kinetics of ZnAl₂O₄ formed at the (11 $\bar{2}$ 0)ZnO/(01 $\bar{1}$ 2)Al₂O₃ interface*” *J. Appl. Phys.* **87** (2000) 3736
- [2.7] I. Ohkubo, Y. Matsumoto, A. Ohtomo, T. Ohnishi, A. Tsukazaki, M. Lippmaa, H. Koinuma, and M. Kawasaki, “*Investigation of ZnO/sapphire interface and formation of ZnO nanocrystalline by laser MBE*” *Appl. Surf. Sci.* **159-160** (2002) 514
- [2.8] K. Nakahara, H. Takasu, P. Fons, A. Yamada, K. Iwata, K. Matsubara, R. Hunger, and S. Niki, “*Growth of N-doped and Ga+N-codoped ZnO films by radical source molecular beam epitaxy*” *J. Cryst. Growth* **237-239** (2002) 503
- [2.9] A. Setiawan, Z. Vashaei, M. W. Cho, T. Yao, Hiroyuki Kato, M. Sano, K. Miyamoto, I. Yonenaga, and H. J. Ko, “*Characteristics of dislocations in ZnO layers grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy under different Zn/O flux ratios*” *J. Appl. Phys.* **96** (2004) 3763
- [2.10] X.-L. Guo, H. Tabata, and T. Kawai, “*Pulsed laser reactive deposition of p-type ZnO film enhanced by an electron cyclotron resonance source*” *J. Cryst. Growth* **223** (2001) 135
- [2.11] C. Liu, S. H. Chang, T. W. Noh, M. Abouzaid, P. Ruterana, H. H. Lee, D.-W. Kim, and J.-S. Chung, “*Initial growth behavior and resulting microstructural properties of heteroepitaxial ZnO thin films on sapphire (0001) substrates*” *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007) 011906
- [2.12] M.-H. Liang, Y.-T. Ho, W.-L. Wang, C.-Y. Peng, and L. Chang, “*Growth of ZnMgO/ZnO films on r-plane sapphires by pulsed laser deposition*” *J. Cryst. Growth* **310** (2008) 1847
- [2.13] S. Z. Ghandi, R. J. Field, and J. R. Shealy, “*Highly oriented zinc oxide films grown by the oxidation of diethylzinc*” *Appl. Phys. Lett.* **37** (1980) 449
- [2.14] C. R. Biber, C. A. Wang, and S. Motakef, “*Flow regime map and deposition rate uniformity in vertical rotating-disk OMVPE reactors*” *J. Cryst. Growth* **123** (1992) 545

- [2.15] C. R. Gorla, N. W. Emanetoglu, S. Liang, W. E. Mayo, Y. Lu, M. Wraback and H. Shen, “*Structural, optical, and surface acoustic wave properties of epitaxial ZnO films grown on (01 $\bar{1}$ 2) sapphire by metalorganic chemical vapor deposition*” J. Appl. Phys. **85** (1999) 2595
- [2.16] S. K. Han, S. K. Hong, J. W. Lee, J. Y. Lee, J. H. Song, Y. S. Nam, S. K. Chang, T. Minegishi, and 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** (2007) 121
- [2.17] P. Vennéguès, J. M. Chauveau, M. Korytov, C. Deparis, J. Zuniga-Perez, and C. Morhain, “*Interfacial structure and defect analysis of nonpolar ZnO films grown on R-plane sapphire by molecular beam epitaxy*” J. Appl. Phys. **103** (2008) 083525
- [2.18] J. Zúñiga-Pérez and V. Muñoz-Sanjosé, “*Facets evolution and surface electrical properties of nonpolar m-plane ZnO thin films*” Appl. Phys. Lett. **88** (2006) 261912
- [2.19] J. W. Lee, J.-H. Kim, S. K. Han, S.-K. Hong, J. Y. Lee, S. I. Hong, and T. Yao, “*Interface and defect structures in ZnO films on m-plane sapphire substrates*” J. Cryst. Growth **312** (2010) 238
- [2.20] M. M. C. Chou, L. Chang, D.-R. Hang, C. Chen, D.-S. Chang, and C.-A. Li, “*Crystal Growth of Nonpolar m-Plane ZnO on a Lattice-Matched (100) γ -LiAlO₂ Substrate*” Crystal Growth & Design **9** (2009) 2073
- [2.21] H. Lin, S. Zhou, H. Teng, and J. Wang, “*Growth and in-plane optical anisotropy of crystalline quality enhanced non-polar m-plane ZnO(GaN) films on trenced (100)LiAlO₂ substrates*” J. Cryst. Growth **311** (2009) 456
- [2.22] M. M. C. Chou, L. Chang, H.-Y. Chung, T.-H. Huang, J.-J. Wu, and C.-W. Chen, “*Growth and characterization of nonpolar ZnO (10 $\bar{1}$ 0) epitaxial film on γ -LiAlO₂ substrate by chemical vapor deposition*” J. Cryst. Growth **308** (2007) 412
- [2.23] S. Zhou, J. Zhou, T. Huang, S. Li, J. Zou, J. Wang, X. Zhang, X. Li, and R. Zhang, “*Nonpolar a-plane ZnO films fabricated on (3 0 2) γ -LiAlO₂ by pulsed laser deposition*” J. Cryst. Growth **303** (2007) 510
- [2.24] H. Lin, S. Zhou, J. Zhou, X. Liu, S. Gu, S. Zhu, Z. Xie, P. Han, and R. Zhang, “*Structural and optical properties of a-plane ZnO thin films synthesized on γ -LiAlO₂*

(302) substrates by low pressure metal-organic chemical vapor deposition” Thin Solid Films **516** (2008) 6079

- [2.25] J. Zou, S. Zhou, J. Xu, X. Zhang, X. Li, Z. Xie, P. Han, and R. Zhang, “Epitaxial growth of ZnO films on (100) and (001) γ -LiAlO₂ substrates by pulsed laser deposition” J. Mater. Sci. **41** (2006) 5937
- [2.26] 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** (2007) 151918
- [2.27] Y. Wu, L. Zhang, G. Xie, J. Ni, and Y. Chen, “Structural and electrical properties of (110) ZnO epitaxial thin films on (001)SrTiO₃ substrates” Solid State Commun. **148** (2008) 247
- [2.28] D.-H. Cho, J.-H. Kim, B.-M. Moon, Y.-D. Jo, S.-M. Koo, “Control of *a*- and *c*-plane preferential orientations of ZnO thin films” Appl. Surf. Sci. **255** (2009) 3480
- [2.29] 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** (2008) 233505
- [2.30] J. W. Matthews, “Epitaxial Growth” Academic, New York (1975).
- [2.31] J.-R. Gong, S.-J. Hou, S.-F. Tseng, “Characteristics of misfit dislocations in the GaInP/GaAs heterostructures grown by metalorganic chemical vapor deposition” J. Cryst. Growth **253** (2003) 46
- [2.32] X. H. Wu, P. Fini, E. J. Tarsa, B. Heying, S. Keller, U. K. Mishra, S. P. DenBaars, J. S. Speck, “Dislocation generation in GaN heteroepitaxy” J. Cryst. Growth **189-190** (1998) 231
- [2.33] J. P. Hirth and J. Lothe, “Theory of Dislocations 2nd.” New York (1982)
- [2.34] J. W. Matthews, “Dislocations in Solid vol. 2” North-Holland, New York (1979)
- [2.35] R. C. Powell, N. E. Lee, and J. E. Greene, “Growth of GaN(0001)1×1 on Al₂O₃(0001) by gas-source molecular beam epitaxy” Appl. Phys. Lett. **60** (1992) 2505

- [2.36] F. Vigué, P. Vennéguès, S. Vézian, M. Lüigt, and J.-P. Faurie, “*Defect characterization in ZnO layers grown by plasma-enhanced molecular-beam epitaxy on (0001) sapphire substrates*” Appl. Phys. Lett. **79** (2001) 194
- [2.37] X. H. Wu, L. M. Brown, D. Kapolnek, S. Keller, B. Keller, S. P. DenBaars, and J. S. Speck, “*Defect structure of metal-organic chemical vapor deposition-grown epitaxial (0001) GaN/Al₂O₃*” J. Appl. Phys. **80** (1996) 3228
- [2.38] J. W. Lee, S. K. Han, S.-K. Hong, J. Y. Lee, and T. Yao, “*Characterization of microstructure and defects in epitaxial ZnO(11 $\bar{2}$ 0) films on Al₂O₃(1 $\bar{1}$ 02) substrates by transmission electron microscopy*” J. Cryst. Growth **310** (2008) 4102
- [2.39] B. A. Haskell, F. Wu, S. Matsuda, M. D. Craven, P. T. Fini, S. P. DenBaars, J. S. Speck, and S. Nakamura, “*Structural and morphological characteristics of planar (11 $\bar{2}$ 0) a-plane gallium nitride grown by hydride vapor phase epitaxy*” Appl. Phys. Lett. **83** (2003) 1554
- [2.40] M. D. Craven, S. H. Lim, F. Wu, J. S. Speck, and S. P. DenBaars, “*Structural characterization of nonpolar (11 $\bar{2}$ 0) a-plane GaN thin films grown on (1 $\bar{1}$ 02) r-plane sapphire*” Appl. Phys. Lett. **81** (2002) 469
- [2.41] D. N. Zakharov and Z. Liliental-Weber, “*Structural TEM study of nonpolar a-plane gallium nitride grown on (11 $\bar{2}$ 0) 4H-SiC by organometallic vapor phase epitaxy*” Phys. Rev. B **71** (2005) 235334
- [2.42] Y. Yan, G. M. Dalpian, M. M. Al-Jassim, and S.-H. Wei, “*Energetics and electronic structure of stacking faults in ZnO*” Phys. Rev. B **70** (2004) 193206
- [2.43] V. Narayanan, K. Lorenz, W. Kim, and S. Mahajan, “*Origins of threading dislocations in GaN epitaxial layers grown on sapphire by metalorganic chemical vapor deposition*” Appl. Phys. Lett. **78** (2001) 1544

第三章 鋁酸鐳材料簡介

對於非極性 ZnO 磊晶薄膜相關研究結果有所瞭解後，將介紹本研究所使用來作為非極性 ZnO 薄膜基板之材料。本章節主要簡單介紹基板材料之晶體結構，溫度對於其結構上物理特性的影響以及其應用性。

3.1 鋁酸鐳之晶體結構

鋁酸鐳(LaAlO₃, LAO)在室溫下結構屬於七大晶系中的斜方六面體結構(rhombohedral)， $a=b=5.365 \text{ \AA}$ ， $c=13.111 \text{ \AA}$ 與 $\alpha=\beta=90^\circ$ ， $\gamma=120^\circ$ 空間群為 $R\bar{3}c$ [3.1]，其單位晶胞之斜透視圖如圖 3-1，該結構座標如圖中所標示。將此單位晶胞展開成 2×2 後則如圖 3-2，展開後將其它原子移除以方便觀看，可以(012)面為基準，如圖 3-2 中陰影面所圍成之區域來看，以四顆氧作為邊界，其中心位置為鋁，將此面設為立方體之(002)面。至於座標軸之方向轉換，則將斜方六面體中的(012)面的法線方向轉換為立方體之[001]方向，即為 c 軸。將圖 3-2 中 LAO 取出便可重新畫出單位晶胞便可得出如圖 3-3 所示之結構。在轉換後的座標系統下，其 LAO 則為 $a=b=c=3.791 \text{ \AA}$ ， $\alpha=\beta=\gamma=90.066^\circ$ ，此結構之空間群為 R3m。經轉換座標後所得之結構可被視為 ABO₃ 系之類鈣鈦礦結構(perovskite)或準立方體結構(pseudo-cubic)。為方便計算與分析探討，在接下來的章節中所提到之 LAO 皆以此準立方體座標下的結構作為 LAO 之單位晶胞。以立方體結構來看，其體心位置為 Al 原子，面心位置則被 O 原子佔據，八個角落位置則為 La 原子。LAO 整體在沿 c 軸方向呈現出 La-O 層與 La-Al 層交互堆疊的結構。

3.2 鋁酸鐳之物理特性

對於磊晶薄膜製程而言，必然會有對基板加熱的動作，因此溫度對於磊晶基板材料結構性質的影響則非常重要。本節便要闡述溫度對 LAO 材料結構上物理特性的影響。

LAO 材料的熔點約為 2180°C，其熱穩定度相當好，作為磊晶薄膜材料基板而言，

此材料可承受所有至成所需溫度，因此 LAO 具有作為 LED 所需基板的潛力。至於溫度對 LAO 表面原子排列型態的影響，P. A. W. van der Heide 與 J. W. Rabalais 於 1998 年發現當 LAO 處於溫度低 150°C 時，表面為 Al-O 鍵結面，而當溫度高於 250°C 時，表面則為 La-O 鍵結表面。而此轉換過程為可逆的行為，其中 La-O 是相對較為穩定之鑿結表面 [3.2]。當 LAO 繼續升溫至 540°C 時，其結構會產生二階相變化，最後轉變為正立方體結構，空間群為 $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ [3.3]， $a=3.799 \text{ \AA}$ 。此相變化過程卻存在著一項缺點，晶體成長時，由高溫冷卻至室溫時，LAO 由正立方體轉變回斜方六面體結構後會釋放應力，最後基板內部會形成 $\{100\}$ 及 $\{110\}$ 雙晶，其夾角分別為 0.181° 與 0.251° [3.4]。但經過實驗證實後，基板內部的雙晶對於後續 ZnO 磊晶薄膜在磊晶行為的關係上並未出現太顯著的影響。

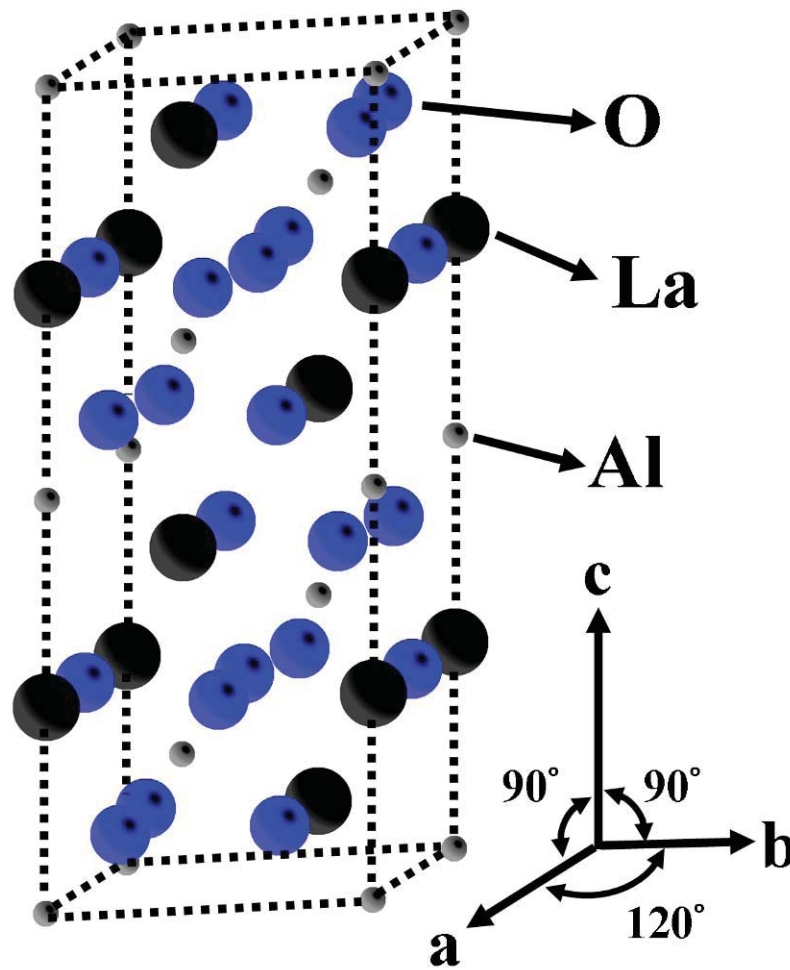


圖 3-1 斜方六面體晶系 LAO 單位晶胞斜投影圖

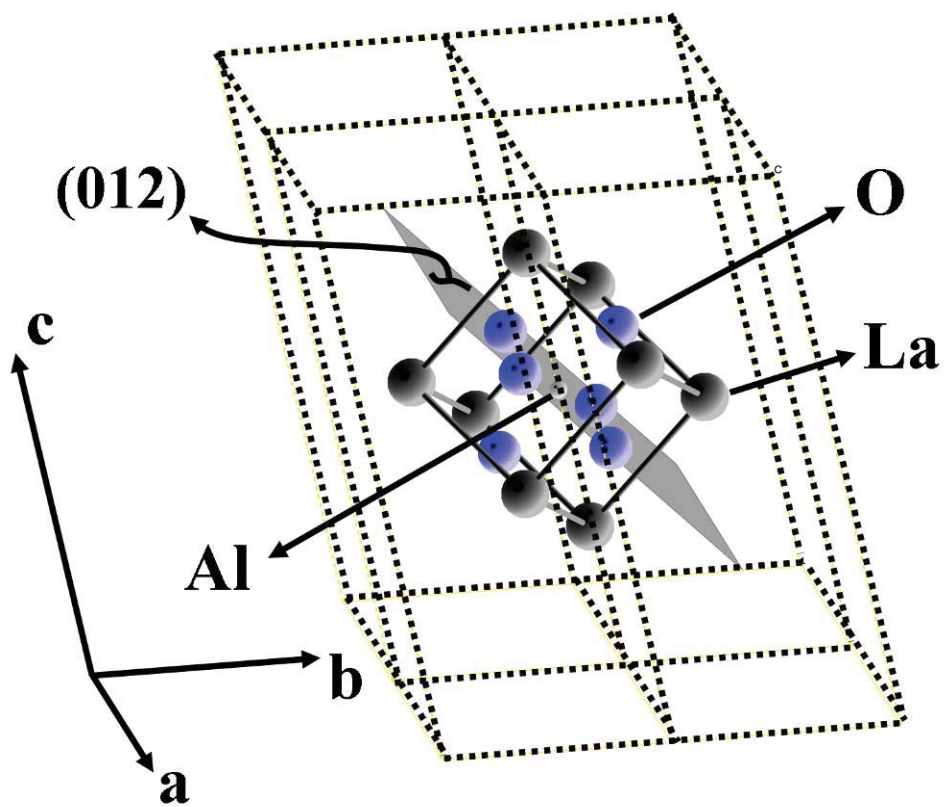


圖 3-2 將斜方六面體晶系的 LAO 單位晶胞展開後之斜投影圖

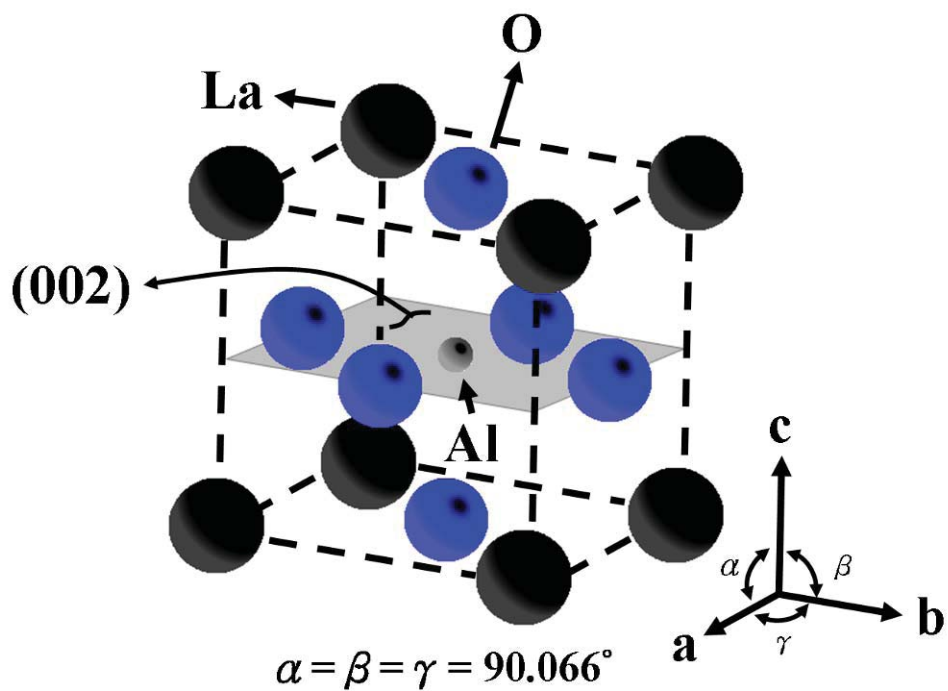


圖 3-3 將斜方六面體晶系的 LAO 轉換為準立方體後之 LAO 單位晶胞斜投影圖

磊晶製程中，基板與磊晶薄膜材料的晶格常數與熱膨脹系數關係相當重要。本研究所探討的磊晶材料為 ZnO，接下來則要描述 ZnO 與 LAO 在溫度影響下，兩者之間晶格與熱匹配的關係。材料的晶格常數會受到溫度的影響，對於 ZnO 而言，溫度與晶格常數的關係式如下[3.5]:

$$\text{ZnO: } a(T)=3.2468+0.623\times 10^{-5}T+12.94\times 10^{-9}T^2$$

$$\text{ZnO: } c(T)=5.2042+0.522\times 10^{-5}T+12.13\times 10^{-9}T^2$$

以上述關係式可得到溫度對於 ZnO 晶格常數的影響，以 MatLab 作圖可得到如 3-4(a)與 (b)之曲線。

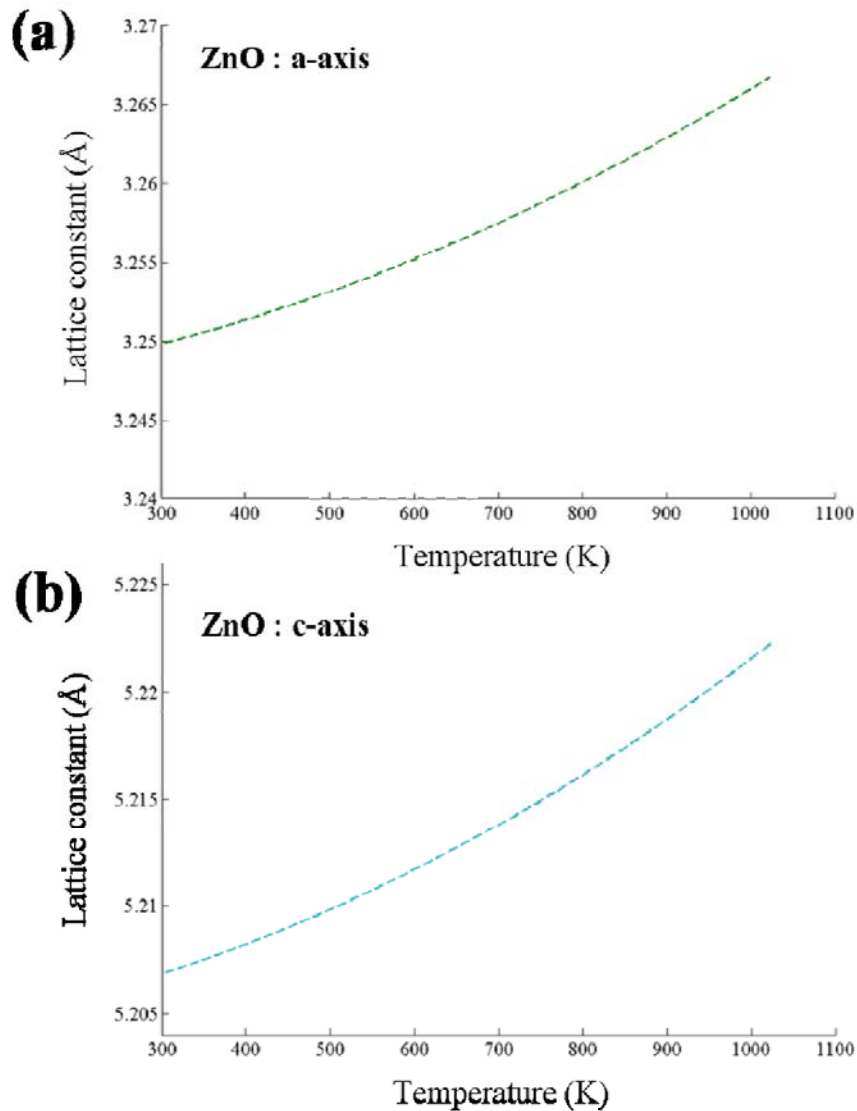


圖 3-4 ZnO 各溫度點下(a)a 軸晶格常數，(b)c 軸晶格常數變化曲線圖

以斜方結構的 LAO(如圖 3-1)來看，其溫度與晶格常數的關係式如下[3.6]:

$$\text{LAO: } a(T) = 5.359 \times (1 + 9.0503 \times 10^{-7}T + 1.0657 \times 10^{-8}T^2 - 4.258 \times 10^{-12}T^3)$$

$$\text{LAO: } c(T) = 13.0836 \times (1 + 3.5672 \times 10^{-6}T + 1.309 \times 10^{-8}T^2 - 5.1161 \times 10^{-12}T^3)$$

當溫度達到 LAO 二階相變化後，立方體結構之 LAO 溫度與晶格常數的關係式則如下:

$$\text{LAO: } a(T) = 3.7849 \times (1 + 2.6223 \times 10^{-6}T + 9.6488 \times 10^{-9}T^2 - 3.4083 \times 10^{-12}T^3)$$

同樣以上述三種關係式可得到溫度對於 LAO 晶格常數的影響，如圖 3-5 所示。在圖 3-5 中相變化之前的 LAO 晶格常數是以平行轉換成準立方體作標下(如圖 3-2)的 LAO 之[110]與[001]方向單位長度做計算。上述五個方程式中第一項常數皆為在絕對零度下材料之晶格常數。

根據上列式子，便可得到 ZnO 與 LAO 在各個溫度點下的晶格常數，因此便可根據其晶格常數計算各溫度下兩種材料的熱膨脹係數(thermal expansion coefficient, TEC)，TEC 計算關係式如下:

$$\alpha_{\text{TEC}} = \frac{1}{a(T)} \frac{da}{dT}$$

為了清楚表示 ZnO 與 LAO 兩材料之間的 TEC 關係，在同樣此使用 MatLab 軟體根據上述方程式計算後進行曲線圖繪製，其關係圖如圖 3-4 所示。圖 3-4 中各線條所代表之意義如圖左上方所標示，圖中可發現由於 LAO 的二階相變化為不連續，因此 LAO 在 800K 左右邊為斷線關係，如圖中黑色橢圓所圈之處。

接著便可根據該結果計算出 ZnO 與 LAO 兩者的熱不匹配度差異度(thermal mismatch)。計算方式則為將 ZnO 與 LAO 在圖 3-6 中線條下方所涵蓋面積求得，並計算期面積差，計算方式如下所示:

$$\delta_{\text{thermal}} = \int_{T_H}^{T_L} (\alpha_{\text{LAO}} - \alpha_{\text{ZnO}}) dT$$

經過計算後，ZnO 的 c 軸與斜方六面體結構 LAO 之 a 軸熱不匹配度差異度為 0.0034，ZnO 的 a 軸與斜方六面體結構 LAO 之 c 軸熱不匹配度差異為 0.0025。在 LAO 進行二階相變化後，立方體 LAO 的 a 軸對於 ZnO 的 a 軸與 c 軸的熱不匹配度差異度分別為 0.0005 與 0.0013。

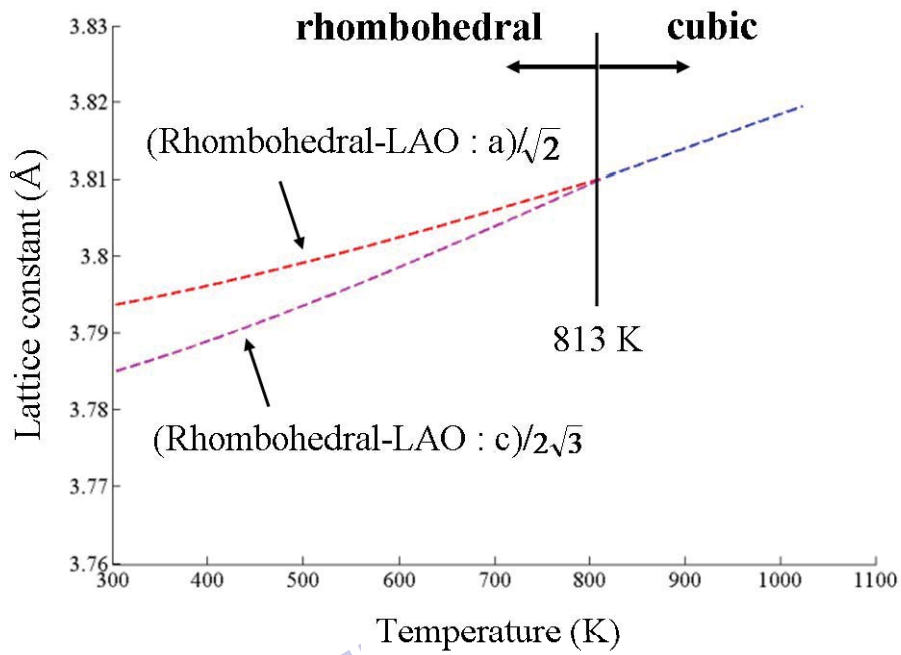


圖 3-5 LAO 各溫度點下晶格常數差異

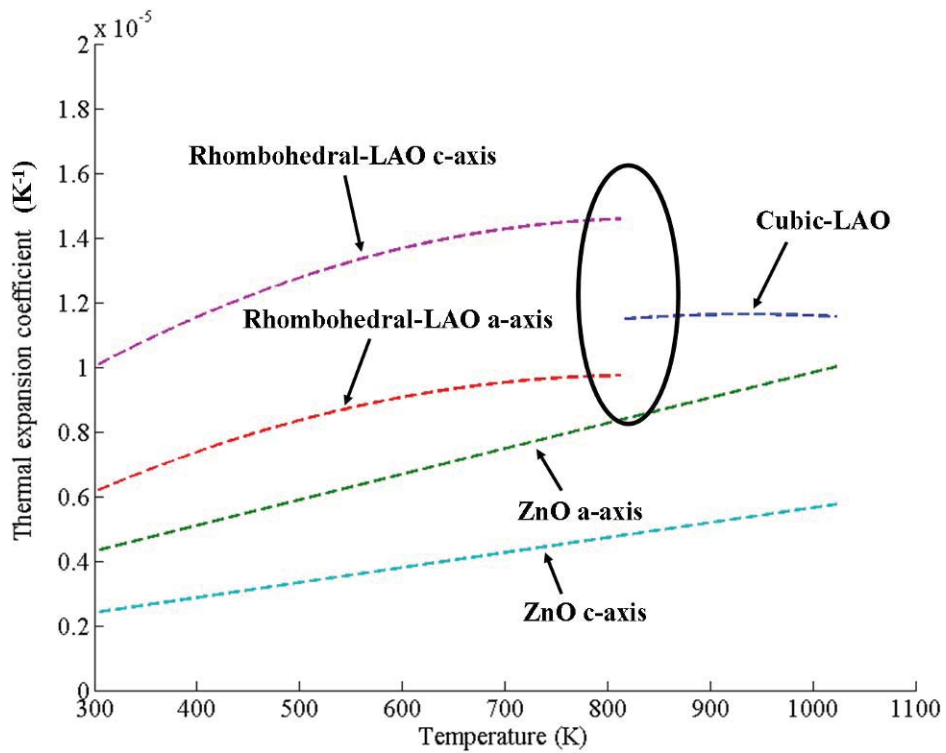


圖 3-6 LAO 與 ZnO 各溫度點下熱膨脹係數差異

3.3 鋁酸鏽之應用

LAO 為一個具有高介電常數($k \sim 24$)與極寬的能隙值(~ 5.5 eV)的材料[3.7, 3.8]，同時 LAO 與矽基板間的晶格匹配度相當好。在以(001)面作為 LAO 與矽基板異質磊晶界面而言，LAO 會以 c 軸作為轉軸旋轉 45° 與矽基板接合，兩者晶格錯配量為 1.26%[3.9~3.11]。有許多研究已提出，將 LAO 磊晶或非晶質與矽基板結合作為電晶體薄膜的閘極氧化物材料[3.12]。而以 LAO 作為緩衝層或基板，後續可沉積鐵酸鋇材料，可應用於多鐵性材料與壓電材料[3.13, 3.14]。LAO 雖為絕緣體，但在與同樣為絕緣體的 STO 結合後，LAO 與 STO 界面所形成的二維電子氣具有高載子遷移率的特性(>10000 cm^2/Vs) [3.15]，若以 STO 作為基板後續製備圖樣化的 LAO，便可做為電晶體元件，其異質磊晶界面則為閘極通道，LAO 與 STO 的結合同時可做為超導材料[3.16, 3.17]。而直接以 LAO 作為基板沉積鈮鉬銅氧更可製作高溫超導元件[3.18]。LAO 目前商業化的程度而言，LAO 商用使尺寸已經能提供 4 吋以上的單晶晶圓。本研究則將 LAO 單晶晶圓作為非極性 ZnO 磊晶成長之基板。

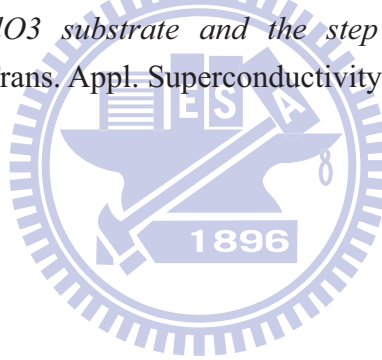


參考文獻

- [3.1] Y.-D. Yu, S.-H. Xie, and H. Boysen, “Investigation of La Al O_3 crystal structure” Golden Book of Phase Transitions, Wroclaw 1 (2002) p1-123
- [3.2] P. A. W. van der Heide and J. W. Rabalais, “Photoelectron spectroscopic study of the temperature-dependent termination of the LaAlO_3 (100) surface” Chem. Phys. Lett. 297 (1998) 350
- [3.3] 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, and M. A. Carpenter, “Transformation processes in LaAlO_3 : Neutron diffraction, dielectric, thermal, optical, and Raman studies” Phys. Rev. B 72 (2005) 054110
- [3.4] R. J. Harrison, S. A. T. Redfern, A. Buckley, and 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 (2004) 1706

- [3.5] H. Iwanaga, A. Kunishige, and S. Takeuchi, “Anisotropic thermal expansion in wurtzite-type crystals” *J. Materials Science* **35** (2000) 2451
- [3.6] B. C. Chakoumakos, D. G. Schlom, M. Urbanik, and J. Luine, “Thermal expansion of $LaAlO_3$ and $(La,Sr)(Al,Ta)O_3$, substrate materials for superconducting thin-film device applications” *J. Appl. Phys.* **83** (1998) 1979
- [3.7] J.-P. Maria, D. Wicksana, A. I. Kingon, B. Busch, H. Schulte, E. Garfunkel, and T. Gustafsson, “High temperature stability in lanthanum and zirconia-based gate dielectrics” *J. Appl. Phys.* **90** (2001) 3476
- [3.8] S. G. Lim, S. Kriventsov, T. N. Jackson, J. H. Haeni, D. G. Schlom, A. M. Balbashov, R. Uecker, P. Reiche, J. L. Freeouf, and G. Lucovsky, “Dielectric functions and optical bandgaps of high-K dielectrics for metal-oxide-semiconductor field-effect transistors by far ultraviolet spectroscopic ellipsometry” *J. Appl. Phys.* **91** (2002) 4500
- [3.9] C. J. Först, K. Schwarz, and P. E. Blöchl, “Structural and Electronic Properties of the Interface between the High-k Oxide $LaAlO_3$ and $Si(001)$ ” *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005) 137602
- [3.10] W. F. Xiang, H. B. Lu, Z. H. Chen, X. B. Lu, M. He, H. Tian, Y. L. Zhou, C. R. Li, and X. L. Ma, “Heteroepitaxial growth of $LaAlO_3$ films on $Si(100)$ by laser molecular beam epitaxy” *J. Cryst. Growth* **271** (2004) 165
- [3.11] W. F. Xiang, Y. Z. Liu, H. B. Lu, L. Yan, M. He, and Z. H. Chen, “Interfacial control of $LaAlO_3$ films deposited on $Si(100)$ using a thin $La-Al-Si-O$ silicate film as the barrier layer” *Thin Solid Films* **515** (2006) 2722
- [3.12] S. Kovesnikov, C. Adamo, V. Tokranov, M. Yakimov, R. Kambhampati, M. Warusawithana, D. G. Schlom, W. Tsai, and S. Oktyabrsky, “Thermal stability of electrical and structural properties of GaAs-based metal-oxide-semiconductor capacitors with an amorphous $LaAlO_3$ gate oxide” *Appl. Phys. Lett.* **93** (2008) 012903
- [3.13] R. J. Zeches, M. D. Rossell, J. X. Zhang, A. J. Hatt, Q. He, C. H. Yang, A. Kumar, C. H. Wang, A. Melville, C. Adamo, G. Sheng, Y. H. Chu, J. F. Ihlefeld, R. Erni, C. Ederer, V. Gopalan, L. Q. Chen, D. G. Schlom, N. A. Spaldin, L. W. Martin, and R. Ramesh, “A Strain-Driven Morphotropic Phase Boundary in $BiFeO_3$ ” *Science* **326** (2009) 977

- [3.14] N. Balke, S. Choudhury, S. Jesse, M. Huijben, Y. H. Chu, A. P. Baddorf, L. Q. Chen, R. Ramesh, and S. V. Kalinin, “*Deterministic control of ferroelastic switching in multiferroic materials*” *Nature Nanotechnol.* **4** (2009) 868
- [3.15] A. Ohtomo and H. Y. Hwang, “*A high-mobility electron gas at the LaAlO₃/SrTiO₃ heterointerface*” *Nature* **427** (2004) 423
- [3.16] M. Basletic, J.-L. Maurice, C. Carrétero, G. Herranz, O. Copie, M. Bibes, É. Jacquet, K. Bouzouane, S. Fusil, and A. Barthélémy, “*Mapping the spatial distribution of charge carriers in LaAlO₃/SrTiO₃ heterostructures*” *Nature Materials* **7** (2008) 621
- [3.17] D. F. Bogorin, P. Irvin, C. Cen, J. Levy, “*Multifunctional Oxide Heterostructures*” Oxford University Press (2010)
- [3.18] 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** (2001) 1363



第四章 磊晶薄膜成長與分析

本研究旨在探討在不同 LAO 晶面上所成長之非極性 ZnO 磊晶薄膜的顯微結構特性。在本章節中主要為說明非極性 ZnO 磊晶薄膜的成長方式與顯微結構分析原理與方法。

4.1 非極性氧化鋅薄膜之成長

本研究中所有的 ZnO 磊晶薄膜皆以 PLD 方式成長。其 PLD 系統搭載具有波長為 248 nm 之氟化氬(KrF)準分子脈衝雷射，該雷射透過腔壁之窗口入射轟擊靶材。系統內部靶材與試片座距離為 14.5 cm，且把材與基板之基座皆能旋轉。整體 PLD 腔體內部結構如圖 4-1 所示。該系統真空度最高可達 1×10^{-8} torr。成長時使用純度為 99.99% 的兩吋 ZnO 靶材。LAO 基板方面皆使用兩吋單晶晶圓，晶圓在置入腔體前使用加熱的丙酮與異丙醇清洗[4.1]。然而已有研究指出使用 PLD 來成長氧化物薄膜時，薄膜中只有少部份的氧來自於靶材，實際成膜時大部份的氧主要是由通入的氧氣貢獻，因此在非極性 ZnO 薄膜成長的過程中會額外通入氧氣[4.2]。在經過製程參數不斷的調整，最後成功的於不同面向之 LAO 基板上得到非極性 ZnO 磊晶薄膜。而本研究中所探討生長於(001)、(112)與(114)LAO 基板上之 ZnO 磊晶薄膜基本參數如下表所示[4.3]:

表 4-1、非極性 ZnO 薄膜成長參數

基板	(001)LAO	(112)LAO	(114)LAO
雷射能量(mJ)	496	496	504
雷射頻率(Hz)	3	3	3
背景壓力(torr)	7×10^{-8}	5×10^{-8}	7×10^{-8}
氧分壓(torr)	1.8×10^{-2}	2.0×10^{-2}	1.8×10^{-2}
成長溫度(°C)	700	800	750
成長時間(min)	80	50	60

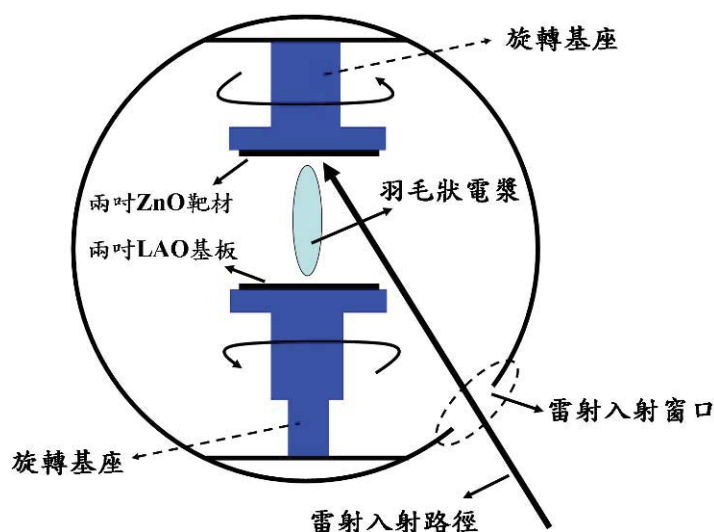


圖 4-1 PLD 腔體內部結構示意圖

4.2 顯微結構鑑定與分析

本研究中的非極性 ZnO 磊晶薄膜顯微結構特性皆使用穿透式電子顯微鏡 (transmission electron microscopy, TEM) 進行分析。本節中便對 TEM 試片製備以及 TEM 分析相關原理進行說明。

4.2.1 穿透式電子顯微鏡試片製備方式

在 TEM 分析過程中，最重要也是第一個要完成的步驟便是 TEM 試片的製備。一般而言，薄膜結構分析最常遇到的是橫截面 TEM (Cross-sectional TEM, XTEM) 的分析。在這裡便先說明 XTEM 試片的製備流程。圖 4-2 是 XTEM 試片的製備流程示意圖。首先將已鍍有 ZnO 薄膜的 LAO 基板切割成約 $3 \times 3 \text{ mm}^2 \sim 5 \times 5 \text{ mm}^2$ 不等的方形大小後便使用 G1 膠(成份為硬化劑與樹脂，調配比例約為 1:7~1:10)與空片的矽破片黏合。之後將已被黏合的 LAO 試片與矽空片置於加熱板上加熱至 100°C 保持 30 分鐘，以利 G1 膠完全硬化接合 LAO 試片與矽空片。加熱完畢後便將黏合之試片在加熱板上以熱熔膠垂直固定於載玻片上，以雙面膠將載玻片背面黏在食指指腹處，接著便以研磨盤研磨。研磨時所

使用的砂紙為 3M 的鑽石砂紙，砂紙號數由 30 μm 開始，接著將號數遞減為 15 μm 、9 μm 、3 μm 。研磨分為兩個步驟，第一步為先將剛立於載玻片上方的試片研磨平整然後拋光，接著試片放在加熱板上從載玻片上取下翻面，將拋光完畢的一側同樣使用熱熔膠垂直固定於載玻片上，便可著手進行第二道研磨與拋光程序。最後試片研磨拋光至對黏之矽空片的邊緣或整個矽空片透紅光即可。研磨完畢後以 AB 膠(藍寶樹脂 909，A:B 為 1:1)將銅環黏於試片上，其銅環直徑外徑為 3 mm，內徑 2 mm。與銅環黏接的試片靜置數小時後將超出銅環的試片部份刮除，接著放置於丙酮中，等待丙酮將熱熔膠腐蝕完畢後黏有銅環之試片便會與載玻片自然分離。最後試片以 Gatan Model 691 Precision Ion Polishing System 的離子剪薄機進行修片工作，該系統之背景壓力為 5×10^{-6} torr。在氬離子剪薄機進行修片工作時，採用雙槍模式，以離子束一上一下，離子束入射角設定於 $6 \sim 8^\circ$ ，當破口產生時，便將入射角調為 $4 \sim 6^\circ$ ，接著修至缺口破至界面處即可。離子束能量設定於 3.5~4.5 keV 的範圍，離子束電流值約 15~22 μA 。XTEM 試片剪薄所需時間約在 40 分鐘至 60 分鐘。缺口邊緣處便為 TEM 觀察時薄區所在位置。在本實驗中，為了明確了解整體 ZnO 磊晶薄膜結構狀況，XTEM 的研磨製備皆從兩個互相垂直的方向進行。而 ZnO 薄膜各軸向定位則先使用 X 光繞射儀進行，在瞭解各軸向方位後，便以兩互相垂直的方向進行研磨 XTEM 試片，如 m 面的 ZnO 磊晶薄膜，試片便分別從 c 軸與 a 軸研磨製備兩組 TEM 樣品。

除了 XTEM 試片的準備，在許多地方平面 TEM(Plan-view TEM, PVTEM)試片也極為重要。有時後為了明確觀察到整體薄膜內部缺陷分佈狀況以 PVTEM 觀察是最好的方式。PVTEM 試片的製備流程相較於 XTEM 試片便簡單許多，但由於基板的性質，所花費的時間並不會少於 XTEM 試片。圖 4-3 則為 PVTEM 的製備流程。首先同樣將已鍍有 ZnO 薄膜的 LAO 基板切割成約 $3 \times 3 \text{ mm}^2 \sim 5 \times 5 \text{ mm}^2$ 不等的方形大小後翻面，鍍膜面以熱熔膠與載玻片固定。只需將 LAO 晶背磨除。由於 LAO 本身為透明材質，難以判定厚度，於是需在 LAO 旁使用一參考矽空片。因為 LAO 本身硬度大於矽，所以可研磨至矽空片完全不見為止。接著同樣以 AB 膠將銅環黏於 TEM 試片上。刮除超出銅環之試片後便以丙酮將試片從載玻片上取下，在氬離子剪薄機中以雙槍模式進行修片工作。不同於

XTEM 的方式，在 PVTEM 中需將兩個亞離子束以相同方向轟擊 LAO 試片晶背處，離子束入射角開始同樣設定於 $6\sim 8^\circ$ ，直到試片破口產生後便將其角度調為 $4\sim 6^\circ$ ，轟擊約 10 分鐘後極可。PVTEM 試片剪薄時間則需一小時至兩小時。

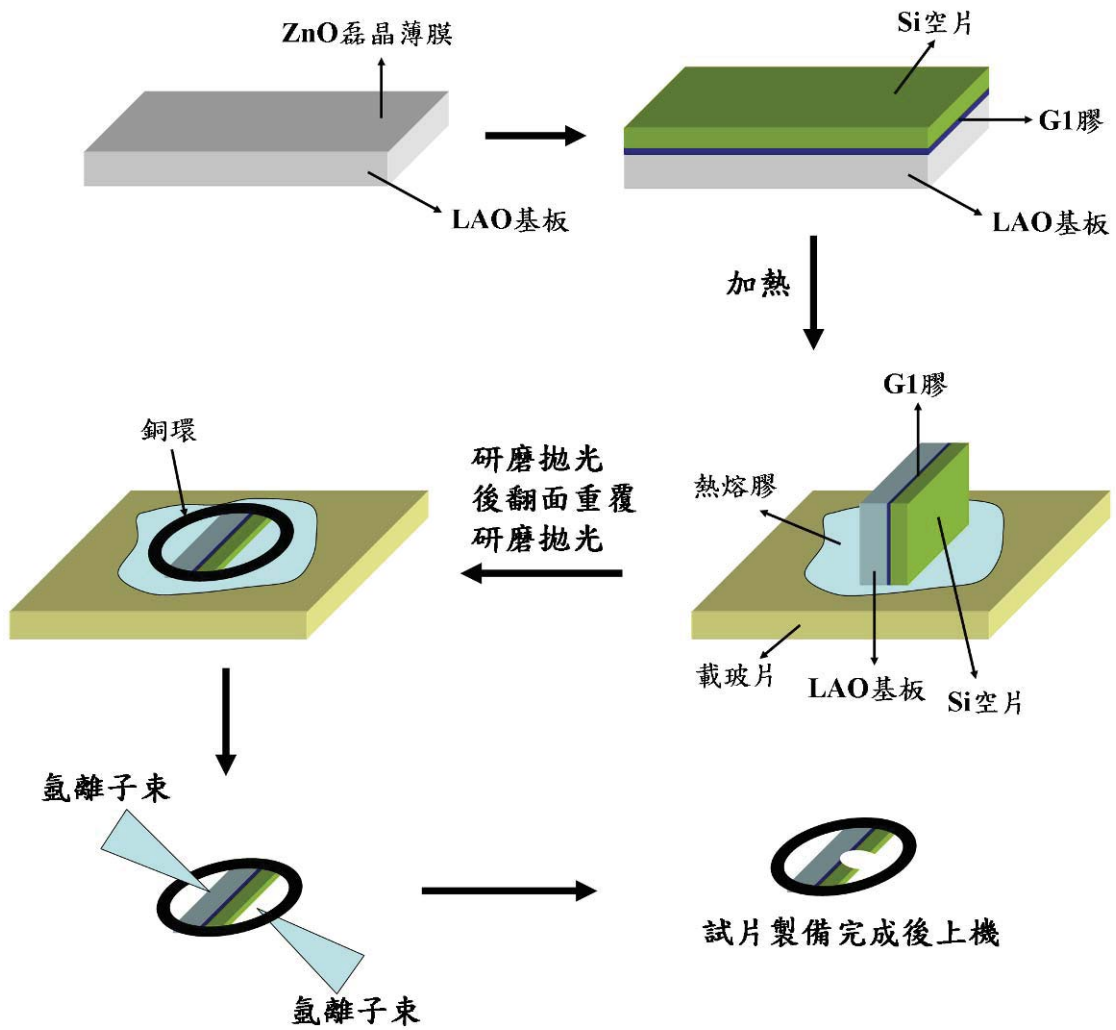


圖 4-2 XTEM 試片製備流程圖

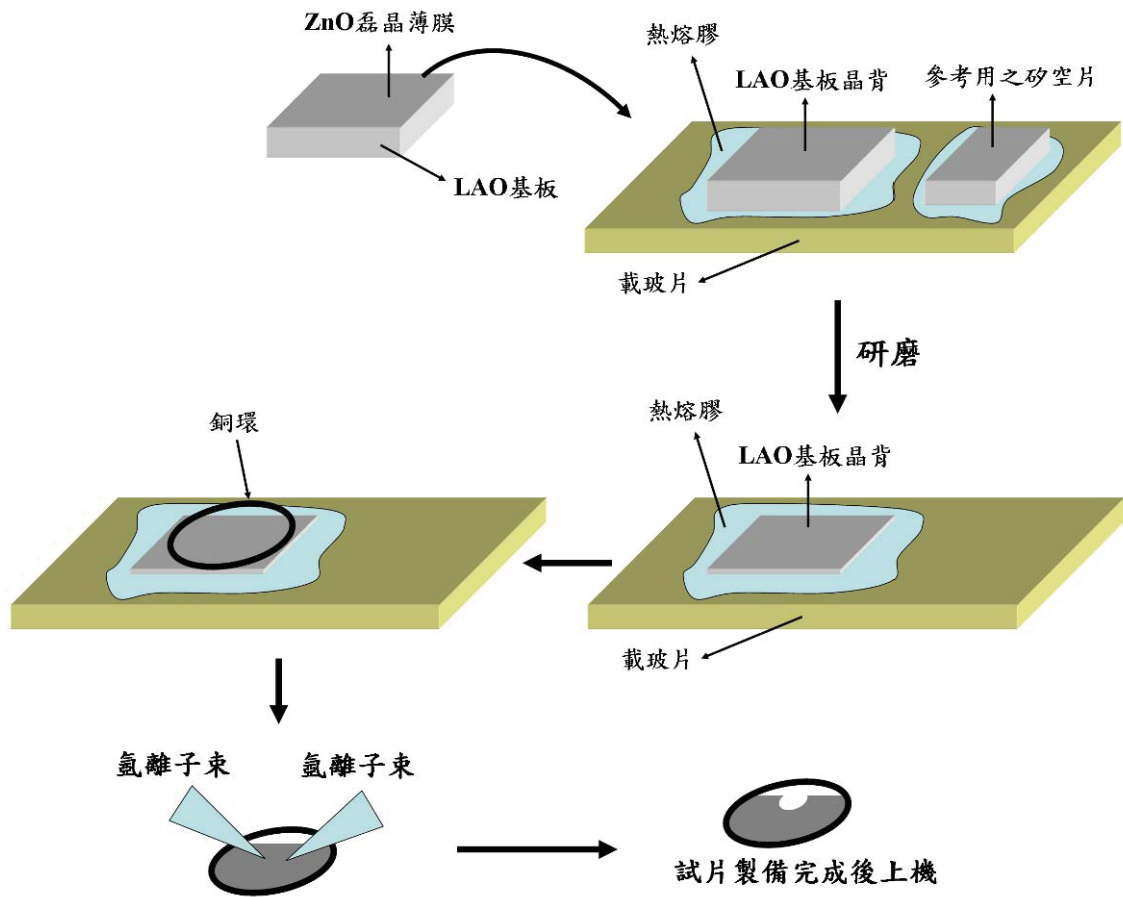


圖 4-3 PVTEM 試片製備流程圖

4.2.2 穿透式電子顯微鏡分析方法

舉凡一般對於分析磊晶薄膜顯微結構所使用到的分析儀器中，就屬 TEM 為最有力的工具。在磊晶薄膜分析過程中第一要了解的是薄膜與基板間的晶體方位關係，TEM 中的選區繞射(selected area diffraction, SAD)圖形是最簡單也是最直接的方式。以圖 4-4 為例，該圖為 a 面 ZnO 與 r 面 sapphire 界面的 SAD 圖形(其中包含 ZnO 與 sapphire 的繞射

圖形)，經過計算定義該 SAD 圖形，可以獲得區軸(zone axis)，即電子束入射方向，同時也是觀察試片時所平行的方向。除了區軸外，還可定義出各個繞射點所代表真實空間內晶體的晶面，由兩組繞射點的相關位置便可得知薄膜與基板間的晶體幾何方位關係。

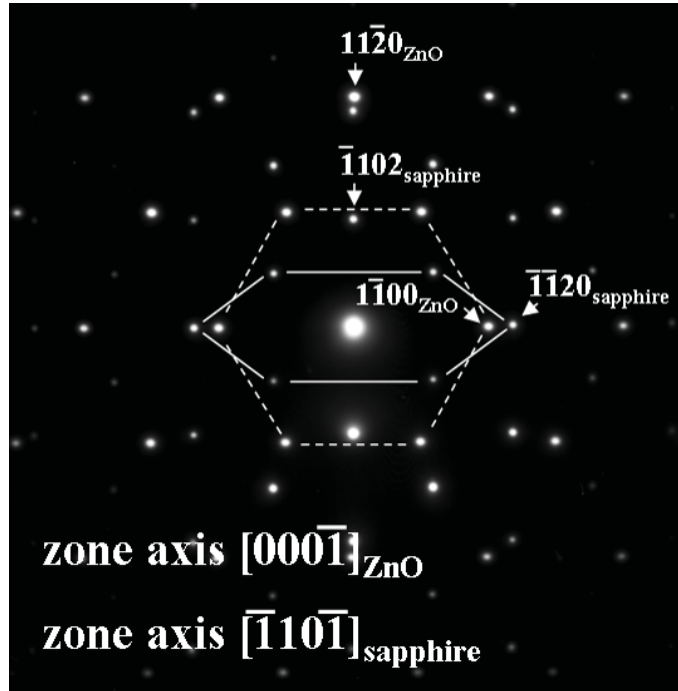


圖 4-4 實驗實際取得之 SAD 圖形
(該圖為 a 面 ZnO 與 r 面 sapphire 界面之 SAD 圖形)

由於在區軸下所得到之 TEM 影像對比較差，因此對於磊晶薄膜內部缺陷形態的鑑定與分析則採用雙電子束(two-beam condition)繞射成像來增強其影像對比，接著根據 $g \cdot b=0$ 的消失準則(invisibility criterion)便可判定缺陷形態與其位移向量，其中 g 為選定之雙電子束繞射條件。一般電子束在通過一完美晶體時會有一繞射振幅(ϕ_g)，其波方成式如下：

$$\phi_g = \frac{\pi i}{\xi_g} \int_0^t e^{-2\pi i s \cdot z} dz ,$$

其中 ξ_g 為消散距離(extinction distance)， s 為偏移係數(deviation parameter)， t 為試片厚度(thickness)。而對於一具有晶體缺陷的結構而言，其電子束通過該結構後形成之繞射振

幅(ϕ_g)波方成式如下所示:

$$\phi_g = \frac{\pi i}{\xi_g} \int_0^t e^{-2\pi i g \cdot R} e^{-2\pi i s \cdot z} dz, \text{ 其中 } R \text{ 為該缺陷之位移向量, 對於差排而言, } R \text{ 則為布格向}$$

量。在與完美晶體所得到的繞射振幅作比較後, 可發現具有缺陷的晶體多了 $e^{-2\pi i g \cdot R}$, 此項為電子束通過完美與非完美晶體後的相位差。而此差異會讓 TEM 影像出現對比。因此若 $g \cdot b=0$, 則 $\phi_g = \phi_g$, 屆時缺陷的對比不會出現, 在 TEM 影像中缺陷形同消失, 因此稱之為消失準則[4.4, 4.5]。

於實際操作 TEM 時, 雙電子束繞射的執行可由圖 4-5 表示。首先調整試片角度使繞射圖形置於區軸下, 此時電子束必垂直入射一特定晶面。在得到一完整 SAD 圖形後再選定所需特定的繞射條件, 如圖 4-5(a)。以區軸為 a 軸的六方堆積結構為例, 假設目標為 $g=0002$ 的雙電子束繞射條件, 則首先以 c 軸作為轉軸, 將試片傾斜高角度, 其傾角約 $10^\circ \sim 15^\circ$, 此時原本完整對稱的 SAD 圖形會由於平行 c 軸之晶面因高角度而遠離布拉格繞射角, 因此僅留下六方堆積結構中基面族的繞射點($g=\pm 0001$ 、 0002 、 0003 、 $0004 \dots$), 如圖 4-5(b)所表示。接著以 m 軸為轉軸小角度傾斜 $3^\circ \sim 4^\circ$, 此時低指數晶面仍在布拉格繞射角範圍偏差範圍之內, 最後 TEM 螢光板上繞射圖形便會形成穿透電子束與 $g=0002$ 的繞射點為亮度相對最強的兩點, 即得到雙電子束繞射, 如圖 4-5(c)。以物鏡光圈(objective aperture)圈選穿透電子束所得之影像便為明視野(bright field, BF)影像, 若將 $g=0002$ 的繞射點移至中央以物鏡光圈圈選所得之影像則為暗視野(dark field, DF)影像。在 BF TEM 影像中差排會形成一條黑線, 而在 DF TEM 影像中則會是一條亮線。

在了解消失準則的概念下, 選定哪些繞射條件作為觀察非極性 ZnO 磊晶薄膜內部晶體缺陷便可由 $g \cdot b=0$ 來推算。根據第二章中所回顧的結果, 非極性 ZnO 磊晶薄膜內部主要的 TDs 其布格向量為 $1/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$ 與 $\langle 0001 \rangle$ 。為了使所有具有 $1/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$ 布格向量之 TDs 呈現出對比, $g=11\bar{2}0$ 的繞射條件則被採用。而為了觀察 $\langle 0001 \rangle$ 布格向量之 TDs, $g=0002$ 的繞射條件便被選用。除了 TDs, BSFs 也是觀察重點, 該位移向量為 $1/6 \langle 20\bar{2}3 \rangle$, 而此向量可分解為 $1/3 \langle 10\bar{1}0 \rangle$ 與 $1/2 \langle 0001 \rangle$ 。採用 $g=10\bar{1}0$ 繞射條件時, 由於 $1/3 \langle 10\bar{1}0 \rangle$ 的向量, BSFs 會在影像呈現許多平行線條的對比, 這些線條會平

行 ZnO 的 c 面。當使用 $g=0002$ 的繞射條件時，BSFs 的線條狀對比會消失，只剩下 BSF 兩端的具有布格向量為 $1/2 \langle 0001 \rangle$ 的法蘭克部份差排所造成的對比。雙電子束繞射條件與缺陷位遺向量之關係如表 4-2 所示，該表格中將 BSF 之位移向量拆解為 $1/3 \langle 10\bar{1}0 \rangle$ 與 $1/2 \langle 0001 \rangle$ 進行比較。

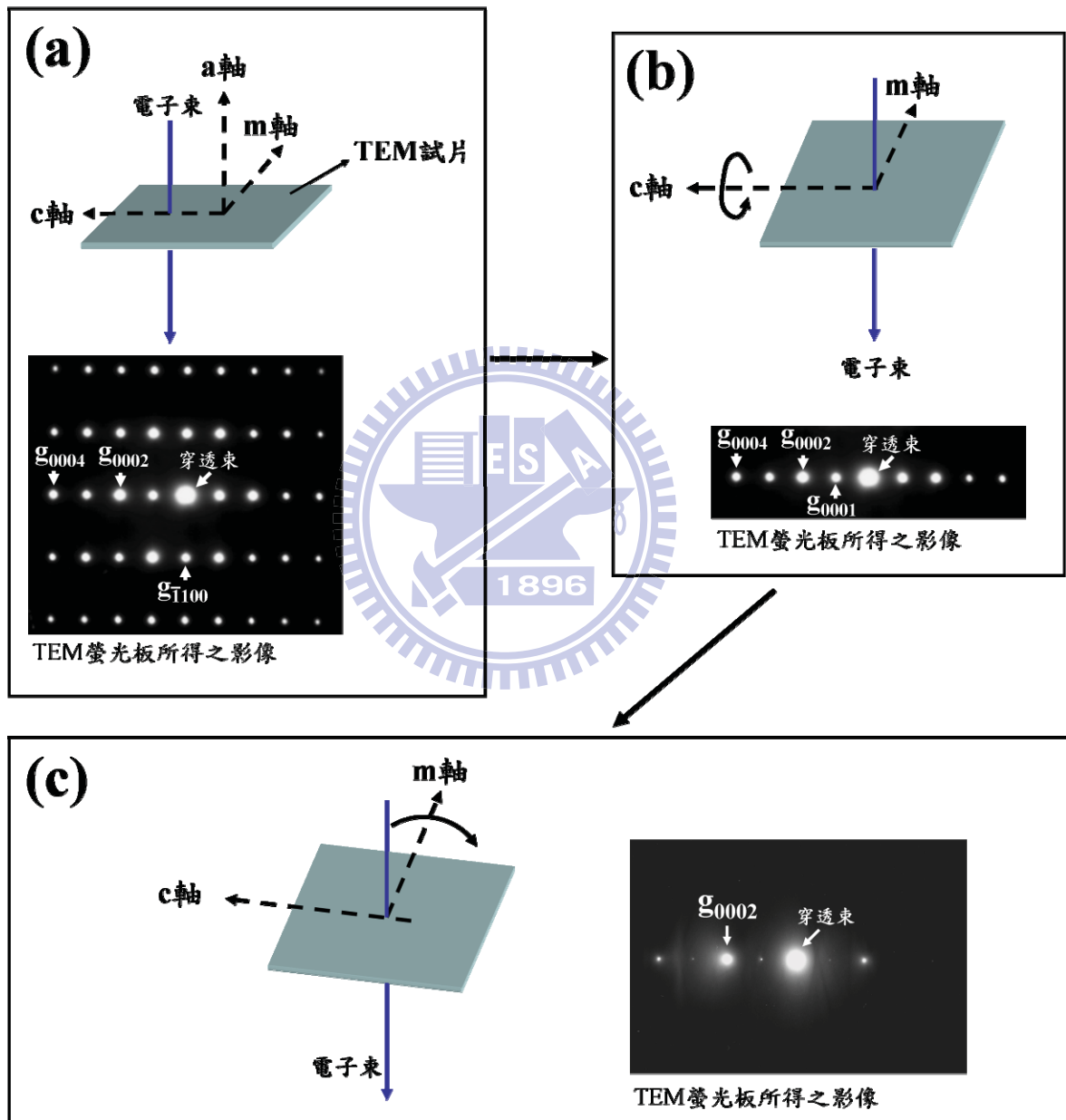


圖 4-5 取得雙電子束繞射條件流程示意圖

表 4-2 雙電子束繞射條件與缺陷位移向量關係

	$g = 1\bar{1}20$	$g = \bar{1}100$	$g = 0002$
$\bar{b} = 1/3 \langle 1\bar{1}20 \rangle$	對比全部出現	三分之一的等效向量對比消失	對比全部消失
$\bar{b} = \langle 0001 \rangle$	對比全部消失	對比全部消失	對比全部出現
$\bar{b} = 1/3 \langle 10\bar{1}0 \rangle$	三分之一的等效向量對比消失	對比全部出現	對比全部消失
$\bar{b} = 1/2 \langle 0001 \rangle$	對比全部消失	對比全部消失	對比全部出現

除了傳統低倍 TEM 影像分析外，TEM 還具有一個強大的功能，高解析 TEM (high resolution TEM, HR TEM) 影像。藉由使用良好的電子槍與電磁物鏡，材料原子級的影像訊息可以被觀察，一般稱之為晶格影像，如圖 4-6(a) 所示，該圖為 a 面 ZnO 生長在 r 面 sapphire 基板上之界面影像。在磊晶薄膜的分析中，HR TEM 常被用來作為界面行為的分析工具。而在取得 HR TEM 影像後可將圖片匯入 Gatan DigitalMicrograph 軟體進行後續分析工作。軟體中對於晶體界面分析最常使用的為快速複利葉轉換 (fast Fourier transform, FFT) 圖形，其圖形結果對等於一般 SAD 圖形，如圖 4-6(b) 為圖 4-6(a) 界面區轉換所獲得之 FFT 圖形。而圖 4-6(b) 中 FFT 圖形可對應至圖 4-4 中實驗上實際拍攝的 SAD 圖形，因此可對 FFT 圖形進行定義。為了瞭解異質磊晶界面晶面接合行為，複利葉過濾 (inverse fast Fourier transform, IFFT) 影像也常被作為分析工具。圖 4-6(c) 則是選擇 $\pm(\bar{1}\bar{1}20)_{\text{sapphire}}$ 與 $\pm(1\bar{1}00)_{\text{ZnO}}$ 晶面之 FFT 訊號點轉換所得之 IFFT 影像，該影像中的條紋則便單單只有 $(\bar{1}\bar{1}20)_{\text{sapphire}}$ 與 $\pm(1\bar{1}00)_{\text{ZnO}}$ 晶面的晶格條紋。在取得 IFFT 影像後，異質磊晶界面的晶格銜接情形則較為單純且清楚，如圖 4-6(c) 中箭頭所指之處，其中可看出圖 4-6(a) 中界面亮區的應變場中具有一對 MDs。藉由上述工具對 HR TEM 影像計算處理便可進行一系列的分析。除了複利葉轉換工具，該軟體同時可掛載 Wiener 程式碼進行訊雜比的計算，可過濾 HR TEM 影像中由 TEM 機台所造成的雜訊，而強化訊號對比，以便利於特殊界面的結構判定 [4.6, 4.7]。Wiener 程式碼只會增強訊雜比，並不會改變影

像中訊號內容，因此該程式碼對於由一般熱燈絲 TEM 所取得之 HR TEM 影像有相當大的幫助。而經由 TEM 瞭解兩晶體關係後，便使用 CrystalMaker 軟體根據 TEM 所得之結果進行建構原子排列關係模型之示意圖。最終，在描述薄膜行為的三度空間示意圖則使用 AutoCade 軟體進行繪圖。

對於非極性 ZnO 薄膜中的界面或與基板間的異質界面而言，其界面結構的定義，在本研究中則使用 Mac CrystalKitXX 軟體建構界面模型，建構完畢之界面模型匯入 MacTempasX 軟體，根據 Multislice 原理進行 HR TEM 影像模擬，而 Multislice 計算是建構在電子束電子通過試片後完全彈性散射下的基礎上。然而當試片厚度厚達一定程度後，電子與試片間難有完全彈性散射，且已有文獻計算指出以 Multislice 原理計算模擬所得之影像在 weak phase 的範圍(4 nm~10 nm, 此厚度內可達完全彈性散射)內較為準確。再者，當材料由兩種元素以上構成，單一系列原子若由多種元素所組成時，厚度越厚對於 Multislice 的計算容易造成偏差。另外 HR TEM 影像拍攝時，電子束若非百分之百處於區軸下，試片厚度也會造成影像有所偏差[4.8]。因此本研究便以在 weak phase 的範圍內所得之模擬結果作為參考依據。最後，以模擬所得影像之特徵對照實際拍攝 HR TEM 影像中的特徵，尋找最為接近的界面結構。模擬所設之電子束能量為 200keV，球面相差係數(spherical aberration coefficient, C_s)為 1.2 mm，在 weak phase 的範圍內以不同厚度值與聚焦距離進行調整逼進。

在本研究中所使用到的 TEM 儀器有搭配六硼化鏷(LaB₆)熱燈絲的 Philips Tecnai 20 TEM、JEOL 2000FX TEM (交通大學 材料科學與工程系)與 JEOL 2010 TEM 以及搭配場發射式電子槍的 JEOL 2100F TEM (交通大學 奈米科技中心)。

4.3 薄膜表面形貌鑑定

在瞭解薄膜內部顯為結構後，對於薄膜表面形貌的鑑定也極為重要。本研究使用掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscopy, SEM)進行非極性 ZnO 磊晶薄膜表面形貌的觀察。使用之機台為搭配場發射式電子槍的 Hitachi S4300 SEM (儀器科技研究中心)

與 JEOL JSM-7001F (交通大學)。由於磊晶薄膜具有高度的方向性，為了明確瞭解不同軸向所呈現之表面形貌，在使用 SEM 觀察薄膜前，必須先使用 X 光繞射儀進行薄膜方位鑑定。在瞭解晶圓上薄膜的特定方向後，便沿特定軸向切片，最後置入 SEM 機台觀察，便可明確知道影像中薄膜表面形貌特徵的方位及座標。

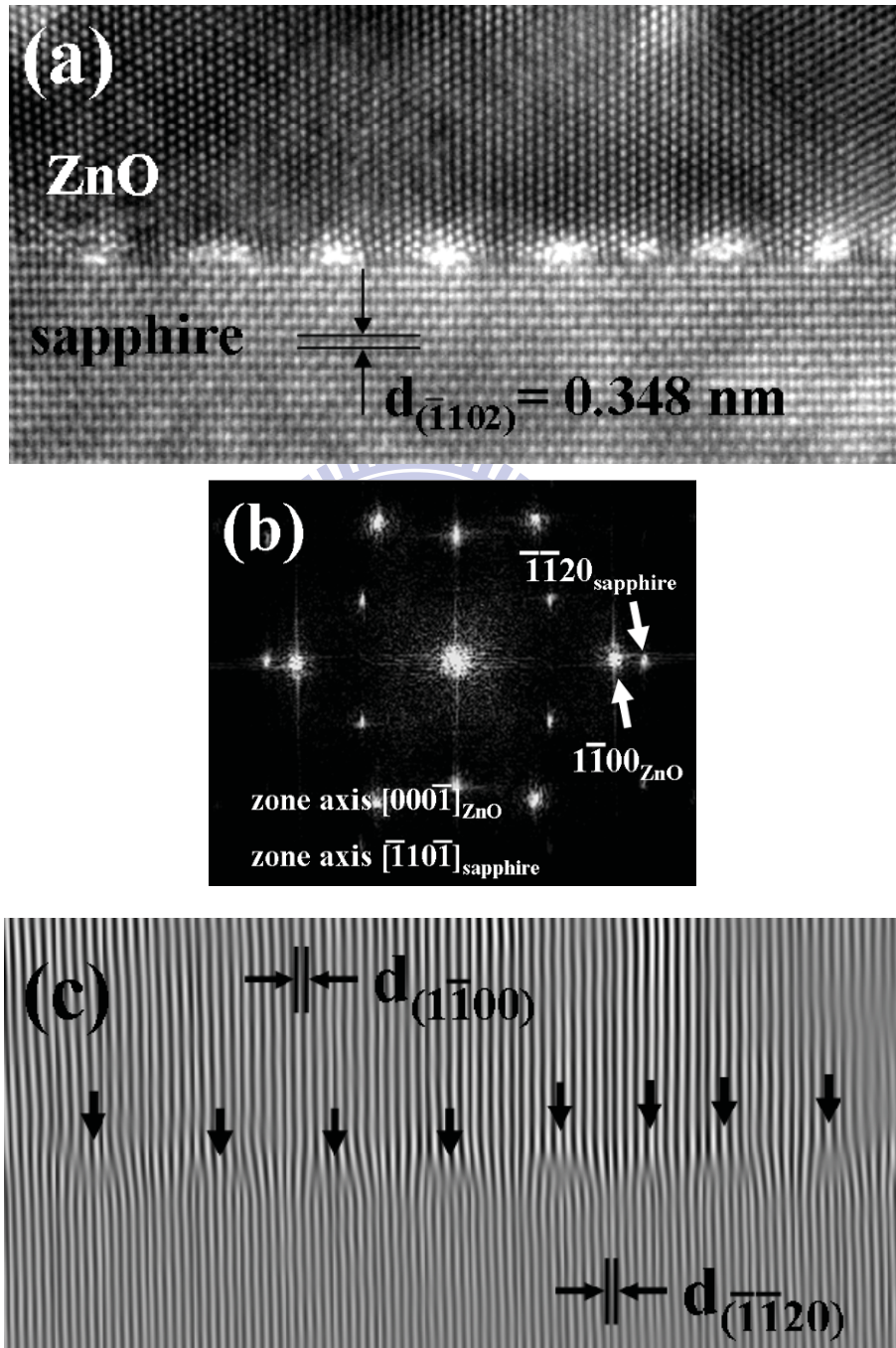


圖 4-6 (a)實驗實際取得之 HR TEM 影像，(b)將(a)進行轉換所得之 FFT 圖形，(c)選擇 $\pm(\bar{1}\bar{1}20)$ sapphire 與 $\pm(1\bar{1}00)$ ZnO 晶面之 FFT 訊號點轉換所得之 IFFT 影像 (該圖為 a 面 ZnO 與 r 面 sapphire 界面之分析結果)

參考文獻

- [4.1] Y.-T. Ho, W.-L. Wang, C.-Y. Peng, W.-C. Chen, M.-H. Liang, J.-S. Tian, and L. Chang, “Substrate engineering of LaAlO_3 for non-polar ZnO growth” *Thin Solid Films* **518** (2010) 2988
- [4.2] S. Im, B. J. Jin, and S. Yi, “Ultraviolet emission and microstructural evolution in pulsed-laser-deposited ZnO films” *J. Appl. Phys.* **87** (2000) 4558
- [4.3] 何焱騰, “於鋁酸鍍單晶基板成長非極性氧化鋅薄膜之研究” 國立交通大學 博士論文 (2010)
- [4.4] D. B. Williams and C. B. Carter, “Transmission electron microscopy” Plenum Press, New York p361-364 (1996)
- [4.5] 陳力俊, “材料電子顯微鏡學” 國家實驗研究院 儀器科技研究中心, 臺灣 p114, p119~128 (1990)
- [4.6] N. Wiener, “Extrapolation, Interpolation, and Smoothing of Stationary Time Series” Wiley, New York (1994)
- [4.7] L. D. Marks, “Wiener-filter enhancement of noisy HREM images” *Ultramicroscopy* **62** (1996) 43
- [4.8] Y. Ishizuka, “Multislice formula for inclined illumination” *Acta Cryst.* **A38** (1982) 773

第五章 氧化鋅薄膜與鋁酸鍶基板之晶體關係

磊晶薄膜顯微結構分析中，首先必須瞭解的是該磊晶薄膜與其單晶基板的晶體關係。本章節便利用 XTEM 與 SAD 圖形對非極性 ZnO 與(001)LAO，(112)LAO 以及(114)LAO 單晶基板之晶體關係進行探討。

5.1 (001)面鋁酸鍶與 a 面氧化鋅

對於 ZnO 與(001)LAO 單晶基板間晶體方位的基本關係可藉由 XTEM 之 SAD 圖形得到初步的了解。圖 5-1(a)為 ZnO 薄膜與(001)LAO 單晶基板異質界面的 SAD 圖形，其中包含三組繞射圖形，經分析後，該 SAD 圖形是由兩組 ZnO 繞射圖形與一個 LAO 繞射圖形所組成。在 ZnO 部份，兩組繞射圖形分別為在區軸為[0001]與 $[\bar{1}100]$ 下所得之結果，LAO 繞射圖形之區軸則為[110]。在 ZnO 結構中[0001]方向與 $[\bar{1}100]$ 方向為互相垂直的兩個方向，因此根據圖 5-1(a)的結果可發現在(001)LAO 上所成長之 ZnO 薄膜雖為單純的非極性 a 面結構，但卻是由兩組互相垂直晶區(domain ZnO-I 與 ZnO-II)所組成。ZnO 薄膜內晶區與(001)LAO 基板之間的晶體方位關係如下：

第一組晶區：ZnO-I

$[0001]_{\text{ZnO-I}}//[110]_{\text{LAO}}$ 、 $[1\bar{1}00]_{\text{ZnO-I}}//[\bar{1}10]_{\text{LAO}}$ 與 $(11\bar{2}0)_{\text{ZnO-I}}//(001)_{\text{LAO}}$

第二組晶區：ZnO-II

$[0001]_{\text{ZnO-II}}//[\bar{1}10]_{\text{LAO}}$ 、 $[1\bar{1}00]_{\text{ZnO-II}}//[\bar{1}\bar{1}0]_{\text{LAO}}$ 與 $(11\bar{2}0)_{\text{ZnO-II}}//(001)_{\text{LAO}}$

圖 5-1(b)與(c)為同一區域 a 面 ZnO 薄膜於(001)LAO 上之 BF 與 DF XTEM 影像，由圖 5-1(b)可知其薄膜厚度約為 330 nm。圖 5-1(c)為在區軸下圈選圖 5-1(a)中 SAD 圖形的 $(\bar{1}010)_{\text{ZnO-I}}$ 晶面繞射點所得之影像，影像中亮區為 ZnO-I 晶區之橫截面形貌。根據 DF XTEM 影像，a 面 ZnO 晶區從橫截面看來呈現柱狀晶之結構。圖 5-2 為兩組 ZnO 晶區與 LAO 界面的 HR XTEM 影像，虛線描繪 ZnO 晶區與 LAO 之界面位置。圖 5-2 中之嵌入圖則分別為 ZnO-I、ZnO-II 與 LAO 各別區域轉換所得之 FFT 圖形，經過分析之 FFT 圖形與 XTEM SAD 圖形結果一致。

圖 5-3 為 a 面 ZnO 成長於(001)LAO 之原子模型投影圖，其投影面為 ZnO 的 a 面與 LAO 的(001)面。圖中黑色虛線所圍成的範圍分別為 ZnO-I 與 ZnO-II 的單位晶胞，黑色實線描繪出 LAO 的單位晶胞。由該投影圖可看出 LAO 的(001)面是正方對稱的表面結構，上方 ZnO 單位晶胞的 c 軸皆平行 LAO 正方單位晶胞的對角線，且在此一平面上，ZnO 的 c 軸每轉九十度皆可得到相同的晶格匹配結果。由此可知基板表面的正方對稱性會造成後續所成長之 a 面 ZnO 具有兩組互相垂直的晶體方位。且 ZnO 單位晶胞兩軸單位週期長度皆對應到 LAO 正方單位晶胞的對角線。

從圖 5-1、5-2 與 5-3 的結果可以明確的推算出 a 面 ZnO 與(001)LAO 之間的晶格不匹配狀況，其計算過程如下：

平行 $[0001]_{\text{ZnO}}$ (c 軸) 方向之晶格不匹配度：

$$\frac{|\text{ZnO}: 2d_{(0002)} - \text{LAO}: 2d_{(\bar{1}10)}|}{\text{LAO}: 2d_{(\bar{1}10)}} \times 100\% = \frac{|5.206 - 5.361|}{5.361} \times 100\% = 2.89\%$$

平行 $[1\bar{1}00]_{\text{ZnO}}$ (m 軸) 方向之晶格不匹配度：

$$\frac{|\text{ZnO}: 2d_{(1\bar{1}00)} - \text{LAO}: 2d_{(\bar{1}10)}|}{\text{LAO}: 2d_{(\bar{1}10)}} \times 100\% = \frac{|5.627 - 5.361|}{5.361} \times 100\% = 4.96\%$$

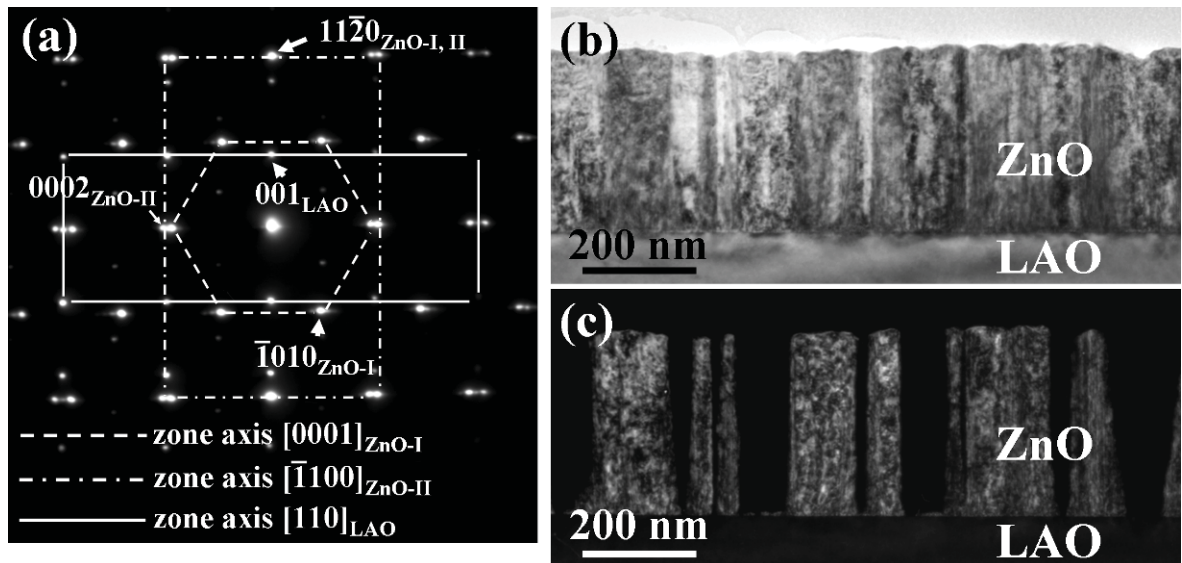


圖 5-1 (a) ZnO 薄膜與(001)LAO 基板界面 SAD 圖形，(b) 在區軸 $[0001]_{\text{ZnO-I}}$ 下所得之 BF XTEM 與 (c) 在區軸 $[0001]_{\text{ZnO-I}}$ 下圈選 $(\bar{1}010)_{\text{ZnO-I}}$ 繞射點所得之 DF XTEM

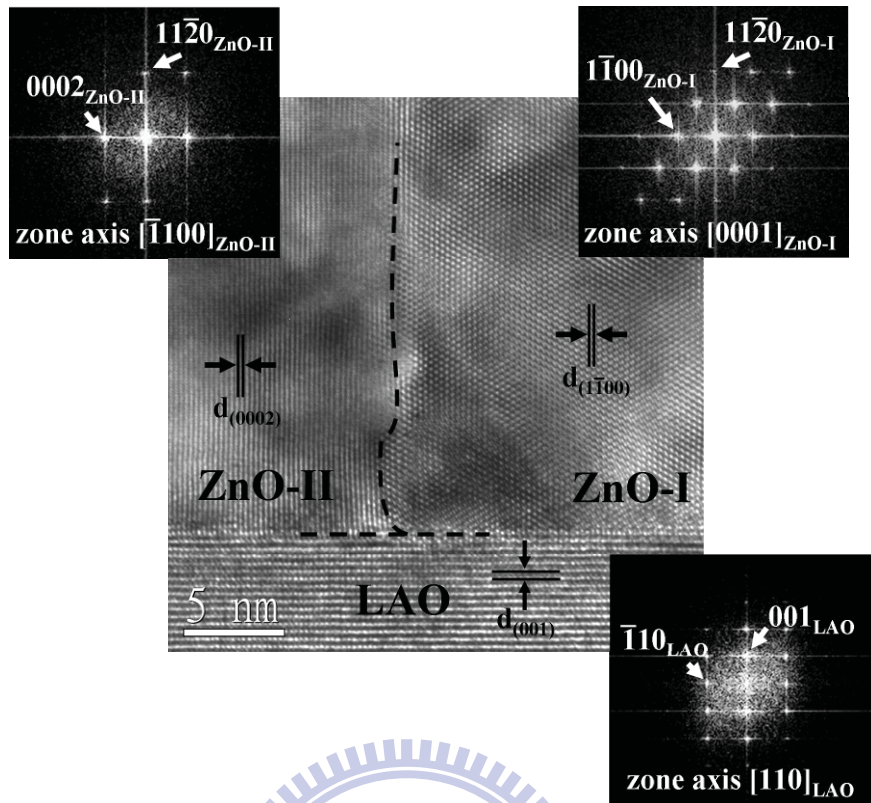


圖 5-2 ZnO 晶區與(001)LAO 基板界面之 HR XTEM 影像，嵌入圖為各區域所轉換之 FFT 圖形

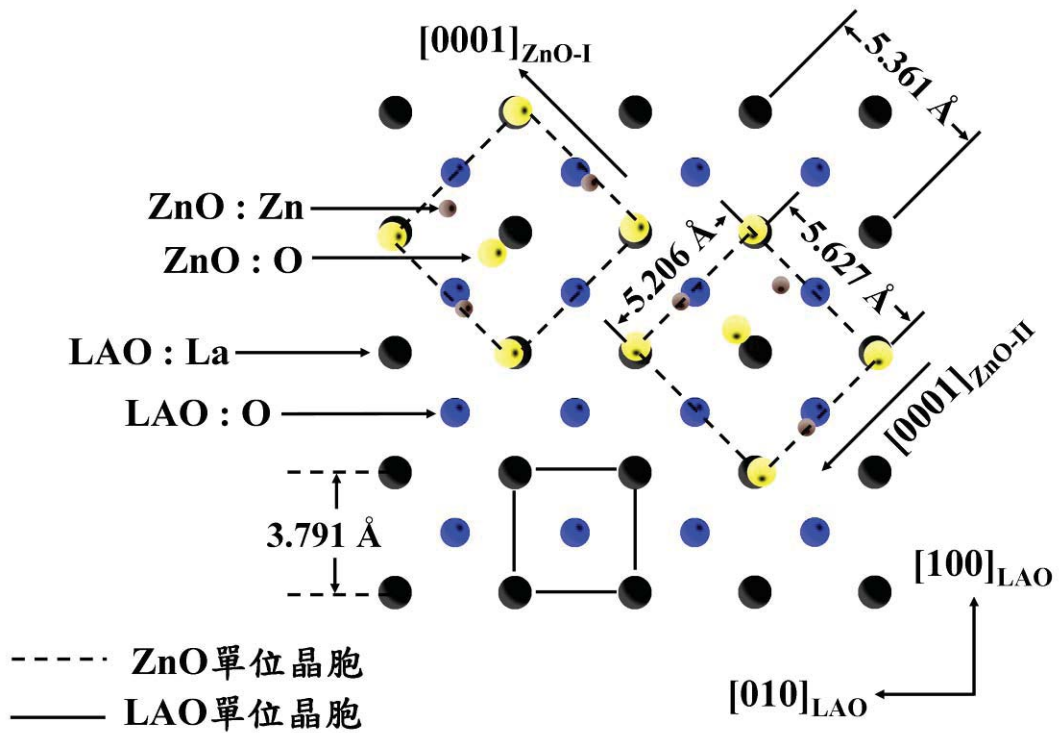


圖 5-3 a 面 ZnO 晶區單位晶胞與(001)LAO 平面原子排列結構投影圖(模型由 CrystalMaker 所建構)

5.2 (112)面鋁酸鍶與 m 面氧化鋅

上一節中可發現正方對稱的基板表面結構會造成後續非極性 ZnO 薄膜由具有對稱性方位的晶區組成，而成為非單晶的結果，若以 LAO 的(112)面做為基板表面來成長 ZnO 便可改變此一結果。圖 5-4(a)為沿 ZnO 的 c 軸觀察(112)LAO 上 m 面 ZnO 的 BF XTEM，ZnO 薄膜厚度約 160 nm，圖 5-4(b)為對應圖 5-4(a)中 ZnO 與 LAO 界面的 SAD 圖形。圖 5-4(c)為沿 ZnO 的 a 軸觀察(112)LAO 上 m 面 ZnO 的 BF XTEM，圖 5-4(d)則為由圖 5-4(c)中 ZnO 與 LAO 界面所取得之 SAD 圖形。圖 5-4(b)與(d)中的 ZnO 繞射點分別皆只有一組，有別於成長在(001)LAO 上的 ZnO。顯然生長於(112)LAO 上的 ZnO 為一單晶薄膜且表面為 m 面，而 LAO 與 ZnO 之間的晶體方位關係為 $[0001]_{\text{ZnO}} // [\bar{1}10]_{\text{LAO}}$ 、 $[1\bar{2}10]_{\text{ZnO}} // [\bar{1}\bar{1}0]_{\text{LAO}}$ 與 $(10\bar{1}0)_{\text{ZnO}} // (112)_{\text{LAO}}$ 。

圖 5-5(a)為在區軸為 $[0001]_{\text{ZnO}}$ 下所拍攝所得之 ZnO 與 LAO 界面 HR XTEM 的影像，中間橫虛線為 ZnO 與 LAO 界面位置，圖 5-5(b)與(c)分別為從圖 5-5(a)中 ZnO 與 LAO 區域轉換之 FFT 圖形，其 FFT 圖形與圖 5-4(b)中 ZnO 與 LAO 的繞射圖形一致。HR XTEM 影像中標示出 LAO 的(112)面與(001)面的夾角約為 35.264° ，由此可計算出(112)面上晶格結構的單位週期約為 $6.566 \text{ \AA} (3.791/\sin 35.264^\circ)$ ，該週期長度相當於三倍 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 平面間距 ($3 \times 2.1887 \text{ \AA} = 6.566 \text{ \AA}$)，該 1:3 的關係也可從圖 5-4(b)中 $(\bar{1}\bar{1}1)_{\text{LAO}}$ 與 $(001)_{\text{LAO}}$ 繞射點相對位置計算得出。而在 ZnO 部份，沿著 a 軸方向最短週期為 $(1\bar{2}10)$ 的平面間距。從界面來看大約四個 ZnO 的 $(1\bar{2}10)$ 平面間距等於三個 LAO 的 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 平面間距，此 4:3 之關係同樣也可由圖 5-4(b)中 SAD 圖形的 $(\bar{1}\bar{1}1)_{\text{LAO}}$ 與 $(1\bar{2}10)_{\text{ZnO}}$ 繞射點間相對位置得出。

圖 5-6(a)為沿 $[1\bar{2}10]_{\text{ZnO}}$ 區軸方向所觀察 ZnO 與 LAO 的界面 HR XTEM 影像，中間橫虛線為 ZnO 與 LAO 界面位置，圖 5-6(b)與(c)則為相對應圖 5-6(a)中 ZnO 與 LAO 區域的 FFT 圖形，分析後之 FFT 圖形同樣與 5-4(d)中 ZnO 與 LAO 的繞射圖形一致。在沿 ZnO 的 c 軸方向下，ZnO 與 LAO 的晶格排列則較為單純。根據圖 5-4(d)的繞射圖形與圖 5-6(a)的 HR XTEM 可明顯看出 ZnO 的(0002)平面與 LAO 的 $(\bar{1}10)$ 平面互相接合，兩者關係接近 1:1。

為了進一步了解 m 面 ZnO 與(112)LAO 兩者晶體之關係，同樣可使用 $(10\bar{1}0)_{\text{ZnO}}$ 與 $(112)_{\text{LAO}}$ 平面原子排列結構的投影圖來觀察，其投影圖如圖 5-7 所示。圖 5-7 中左邊為 LAO 中 La、Al 與 O 在(112)面上的原子排列位置，(112)面兩軸排列單位週期長度分別為 5.361 Å 與 6.566 Å。圖 5-7 右邊則為 ZnO 的 $(10\bar{1}0)$ 平面投影，該投影結構中 ZnO 兩軸單位週期長度為 5.206 Å 與 3.249 Å。根據圖 5-4、5-5、5-6 與 5-7 的結果，生長於 (112)LAO 上的 m 面 ZnO 磊晶薄膜的晶格不匹配度計算如下：

平行 $[0001]_{\text{ZnO}}$ (c 軸) 方向之晶格不匹配度：

$$\frac{|\text{ZnO}: 2d_{(0002)} - \text{LAO}: 2d_{(\bar{1}10)}|}{\text{LAO}: 2d_{(\bar{1}10)}} \times 100\% = \frac{|5.206 - 5.361|}{5.361} \times 100\% = 2.89\%$$

平行 $[\bar{1}210]_{\text{ZnO}}$ (a 軸) 方向之晶格不匹配度：

$$\frac{|\text{ZnO}: 4d_{(\bar{1}210)} - \text{LAO}: 3d_{(\bar{1}\bar{1}1)}|}{\text{LAO}: 3d_{(\bar{1}\bar{1}1)}} \times 100\% = \frac{|6.498 - 6.566|}{6.566} \times 100\% = 1.04\%$$

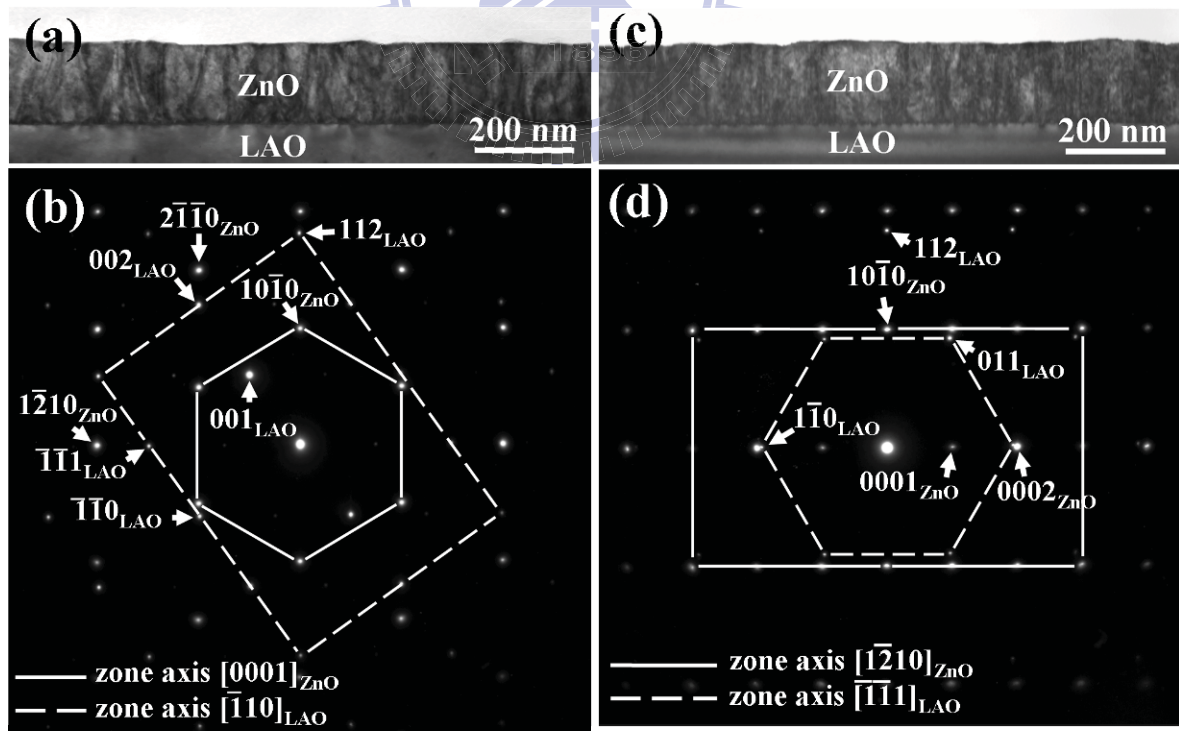


圖 5-4 (a)於(112)LAO 上生長的 ZnO 薄膜在區軸下拍攝所得之 BF XTEM 影像與(b)相對應圖(a)中 ZnO 與 LAO 界面之 SAD 圖形，(c)在與圖(a)觀察方向垂直之區軸下所得之 BF XTEM 與(d)相對應圖(c)中 ZnO 與 LAO 界面之 SAD 圖形

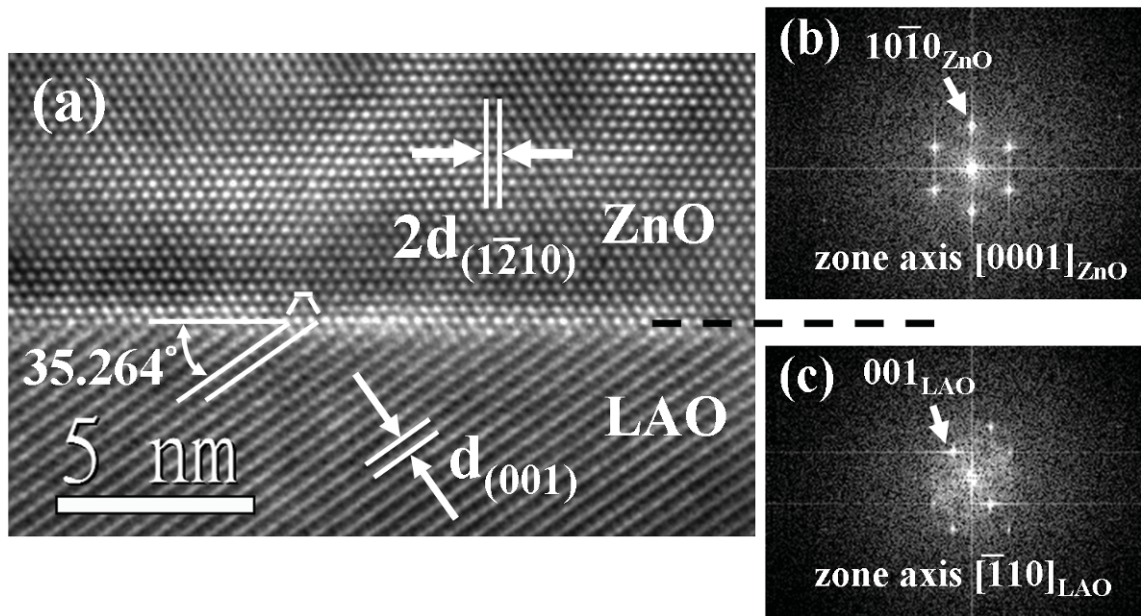


圖 5-5 (a)在區軸為 $[0001]_{\text{ZnO}}$ 下所拍攝之 m 面 ZnO 薄膜與(112)LAO 基板界面之 HR XTEM 影像，(b)與(c)分別為圖(a)中 ZnO 與 LAO 區域轉換所得之 FFT 圖形

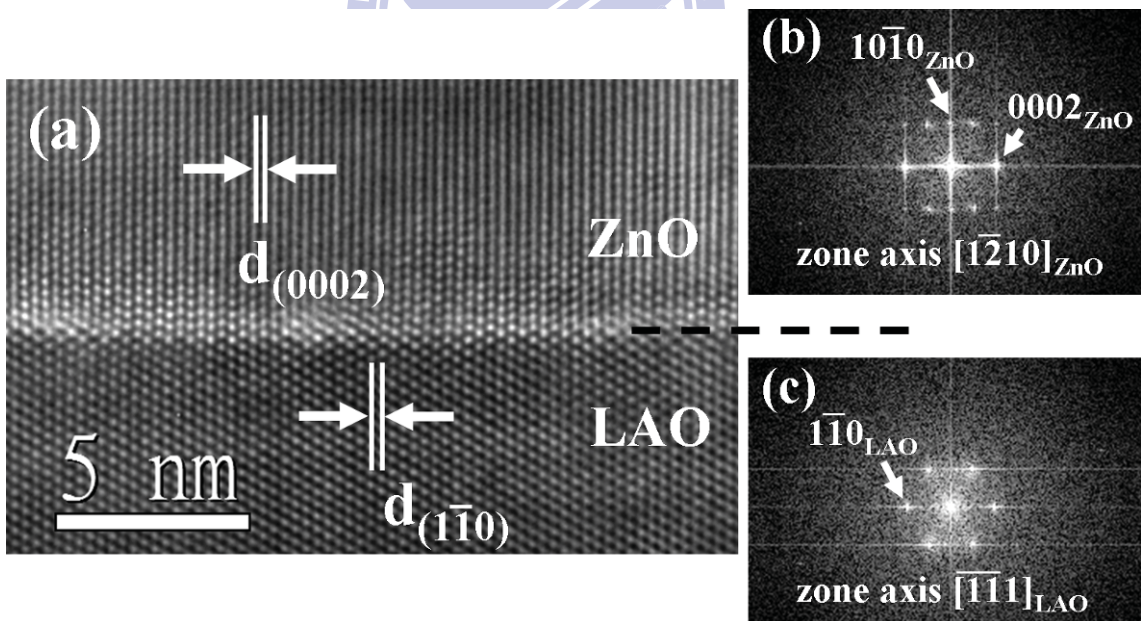


圖 5-6 (a)在區軸為 $[1\bar{2}10]_{\text{ZnO}}$ 下所拍攝之 m 面 ZnO 薄膜與(112)LAO 基板界面之 HR XTEM 影像，(b)與(c)分別為圖(a)中 ZnO 與 LAO 區域轉換所得之 FFT 圖形

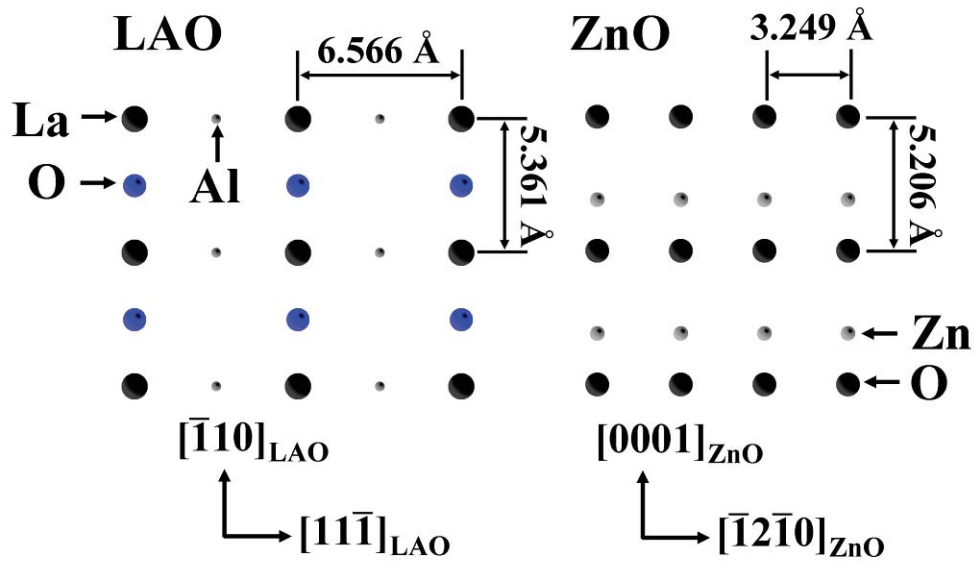


圖 5-7 m 面 ZnO 與 (112) LAO 平面原子排列結構投影圖(模型由 CrystalMaker 所建構)

5.3 (114)面鋁酸銻與(1340)面氧化鋅

在(114) LAO 上成長所得之 ZnO 薄膜 BF XTEM 影像如圖 5-8(a)所示，其薄膜厚度大約 260 nm。圖 5-8(b)為從圖 5-8(a)中 ZnO 與 LAO 界面所取得之 SAD 圖形，經過分析之繞射點顯示，生長於(114) LAO 上的 ZnO 為一單晶薄膜，但不像在(001)與(112) LAO 上所得之 ZnO 是一個與基板有對稱磊晶行為的薄膜。圖 5-8(c)的指標定出非極性 ZnO 磊晶薄膜的(1340)面與 LAO 的(114)面有著大約接近 0.5°的傾斜量，而在水平方向上，ZnO 的(3210)面繞射點則接近平行 LAO 的(221)面繞射點。為了方便在接下來的章節中討論，在此將生長在(114) LAO 上的 ZnO 薄膜定為(1340)面向之磊晶薄膜。圖 5-9(a)為觀察方向與圖 5-8(a)的觀察方向相差 90°所拍攝之 BF XTEM。圖 5-9(b)為圖 5-9(a)中 LAO 基板的 SAD 圖形，該繞射區軸為[221] (垂直[110])。然而在此觀察方向下並無法從 ZnO 薄膜得到一個完整對稱的繞射圖形，如圖 5-9(c)中可看出。圖 5-9(c)為圈選薄膜與基板界面之 SAD 圖形，該圖中可明顯看出 ZnO 的繞射點並非對稱，由於在此部份，ZnO 是以 c 軸作為轉軸，因此可看到中線區域出現 ZnO 的 c 面繞射點。根據圖 5-8 的結果，ZnO 磊晶薄膜的(1340)面只約略傾斜，因此仍可約略看出(1340)_{ZnO}之繞射點。該結果也可由

圖 5-8(a)的 SAD 中各繞射點相關位置得到印證。有別於在(001)與(112)LAO 上成長所得之 ZnO 皆具有兩軸平行對稱的晶體方位關係，(114)LAO 基板與(1340)面 ZnO 磊晶薄膜只具有單軸平行對稱的晶體方位，即 $[0001]_{\text{ZnO}}//[\bar{1}10]_{\text{LAO}}$ 。

圖 5-10(a)為 ZnO 與 LAO 界面的 HR XTEM 影像，觀察方向平行 $[0001]_{\text{ZnO}}$ ，圖 5-10(b)與(c)分別為 ZnO 與 LAO 區域轉換所得之 FFT 圖形，FFT 圖形分析後與圖 5-8(b)的 SAD 結果一致。圖 5-10(a)中橫虛線為 ZnO 與 LAO 異質界面位置，LAO 的(114)與(001)之晶面夾角為 19.471° ，該角度同樣可由圖 5-8(b)的 SAD 量測得出。為更進一步了解 ZnO 與 LAO 界面週期性行為，其界面放大圖則如圖 5-11 所顯示。在圖 5-11 中界面處白色實線所為成的四邊形為 ZnO 與 LAO 界面接合排列出的單位週期。在(114)LAO 基板側，觀察方向為區軸 $[\bar{1}10]$ ，根據圖 5-11 中所標示的幾何關係，可以計算得到橫向單位週期為 11.373 \AA ($3.791/\sin 19.471$)，該長度相當於九倍的(22 $\bar{1}$)平面間距($\sim 1.2637 \text{ \AA}$)。而在薄膜側，ZnO 的 $[11\bar{2}0]$ 方向與 LAO 的 $[114]$ 方向夾角為 16.064° ，ZnO 的(1 $\bar{1}00$)平面間距投影在水平方向上的長度可計算出為 2.928 \AA ($(3.249 \times \cos 30)/\cos 16.064^\circ$)。四倍的投影長度約為 11.712 \AA ，該長度接近(114)LAO 平面橫向 11.373 \AA 的單位週期長度，因此薄膜與基板晶面對應關係可得知為 4:9。由於在(114)LAO 上之 ZnO 較為複雜，為了方便討論兩者之關係，在後續所討論的方式主要以該薄膜之 $[11\bar{2}0]_{\text{ZnO}}$ 方向與(114)LAO 的相對關係進行探討。

圖 5-12(a)為與圖 5-10(a)觀察方向垂直下所得之界面 HR XTEM 影像，圖 5-12(b)與(c)分別為圖 5-12(a)中 ZnO 與 LAO 區域的 FFT 圖形。由 LAO 部份所轉換之 FFT 圖形結果與圖 5-9(b)的 SAD 結果一致。然而，在此系統下，ZnO 為以 c 軸作轉軸傾斜旋轉，因此 ZnO 的 FFT 圖形中只得到基面之訊號。由圖 5-12(a)可看出，在(114)LAO 上的 ZnO 在沿 $[0001]$ 方向界面兩側晶面對應關係為 ZnO 的(0002)平面對應 LAO 的($\bar{1}10$)平面。該結果與在(112)LAO 上成長 ZnO 的系統同樣為 1:1 的晶面對應關係。

LAO 之(114)面與 ZnO 的(1340)平面原子排列結構投影圖如圖 5-13 所示。圖 5-13 中上方為 LAO 中 La、Al 與 O 在(114)面上的原子排列位置，下方則為 ZnO(1340)平面原子排列相關位置。由 TEM 與原子排列投影圖可計算出生長於(114)LAO 上的(1340)面

ZnO 磊晶薄膜的晶格不匹配度，計算如下：

平行 $[0001]_{\text{ZnO}}$ (c 軸) 方向之晶格不匹配度：

$$\frac{|\text{ZnO}: 2d_{(0002)} - \text{LAO}: 2d_{(\bar{1}10)}|}{\text{LAO}: 2d_{(\bar{1}10)}} \times 100\% = \frac{|5.206 - 5.361|}{5.361} \times 100\% = 2.89\%$$

垂直 $[0001]_{\text{ZnO}}$ (c 軸) 方向之晶格不匹配度：

$$\frac{|\text{ZnO}: 4(d_{(1\bar{1}00)} / \cos 16.064) - \text{LAO}: 9d_{(22\bar{1})}|}{\text{LAO}: 9d_{(22\bar{1})}} \times 100\% = \frac{|11.712 - 11.373|}{11.373} \times 100\% = 2.98\%$$

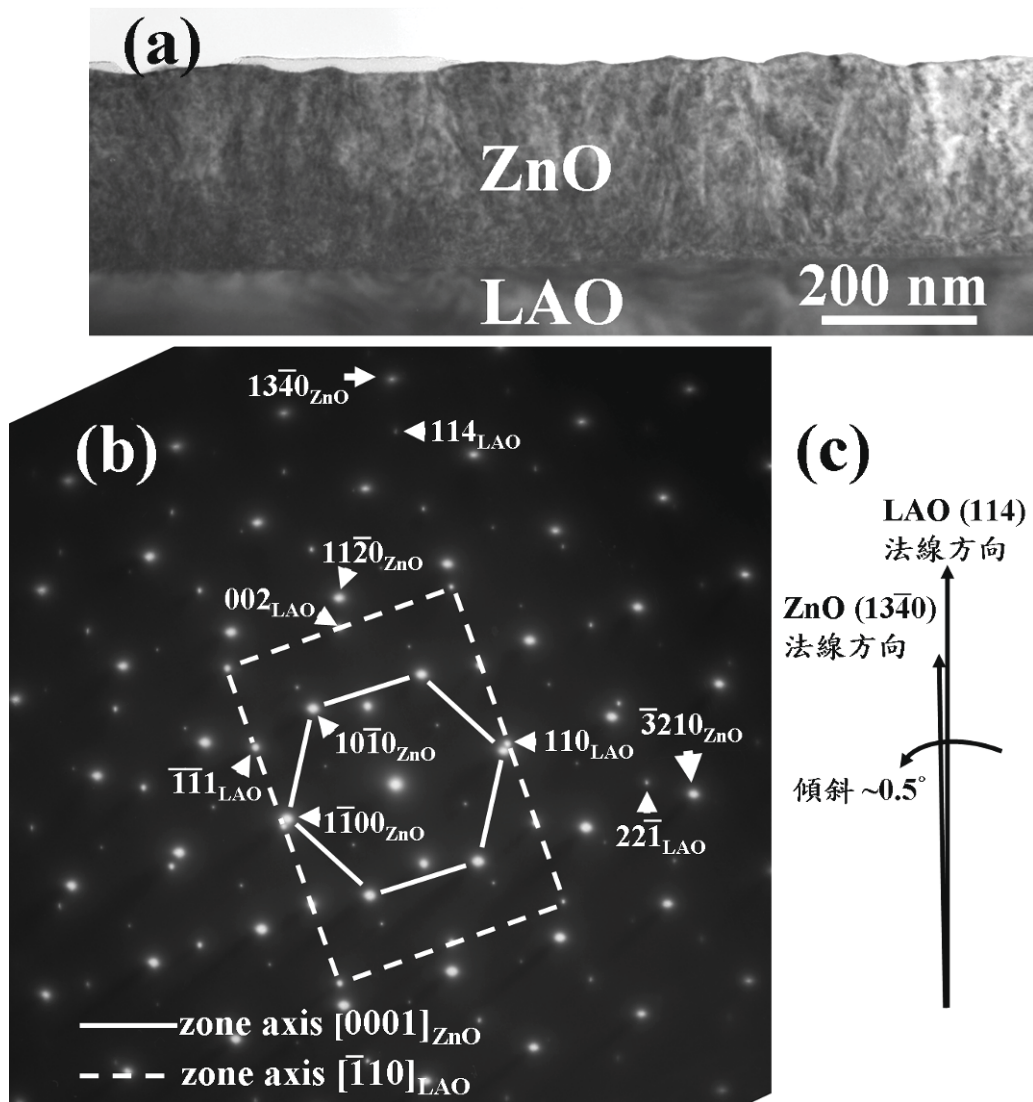


圖 5-8 (a)於(114)LAO 上生長的 ZnO 薄膜在區軸下拍攝所得之 BF XTEM 影像與(b)相對應圖(a)中 ZnO 與 LAO 界面之 SAD 圖形，(c)ZnO 薄膜與 LAO 基板間特定晶面方向關係指示

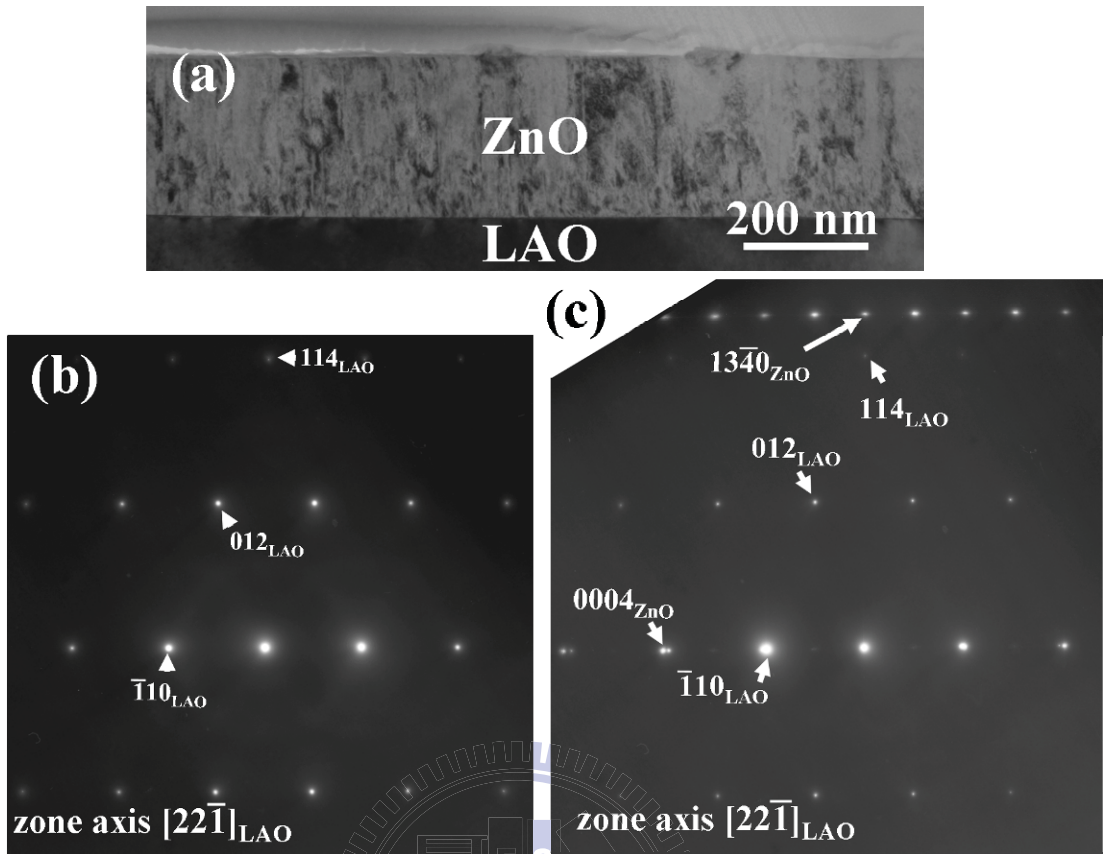


圖 5-9 (a)於 $(114)_{\text{LAO}}$ 上生長的 ZnO 薄膜在垂直圖 4-8(a)的區軸下拍攝所得之 BF XTEM 影像，
(b)相對應圖(a)中 LAO 基板之 SAD 圖形與(c)ZnO 與 LAO 界面之 SAD 圖形

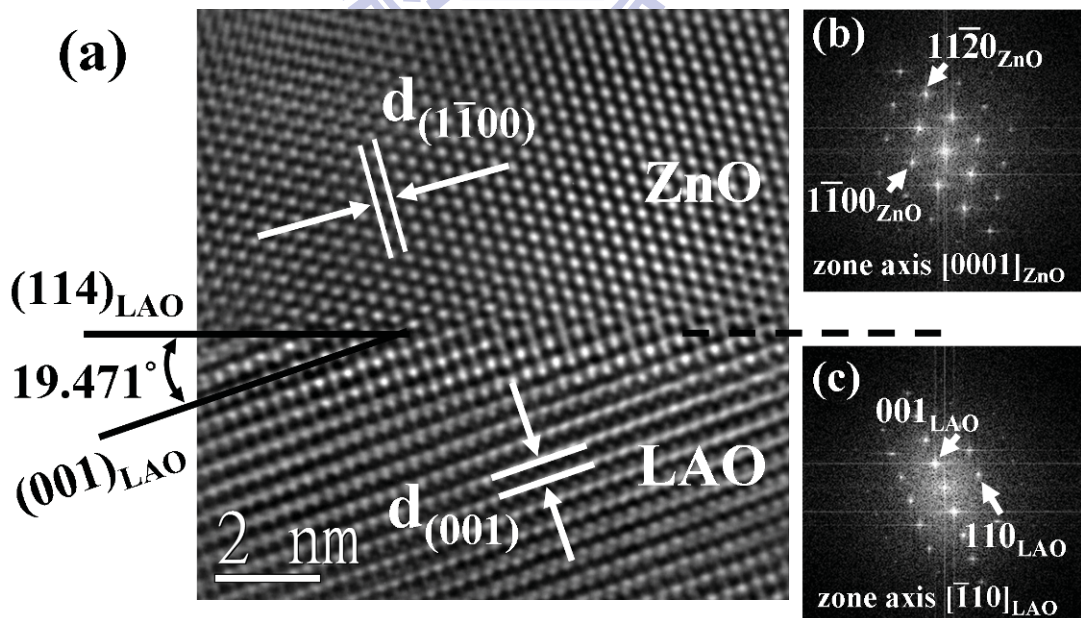


圖 5-10 (a)在區軸為 $[0001]_{\text{ZnO}}$ 下所拍攝之 $(13\bar{4}0)$ 面 ZnO 薄膜與 $(114)_{\text{LAO}}$ 基板界面之 HR XTEM 影像，
(b)與(c)分別為圖(a)中 ZnO 與 LAO 區域轉換所得之 FFT 圖形

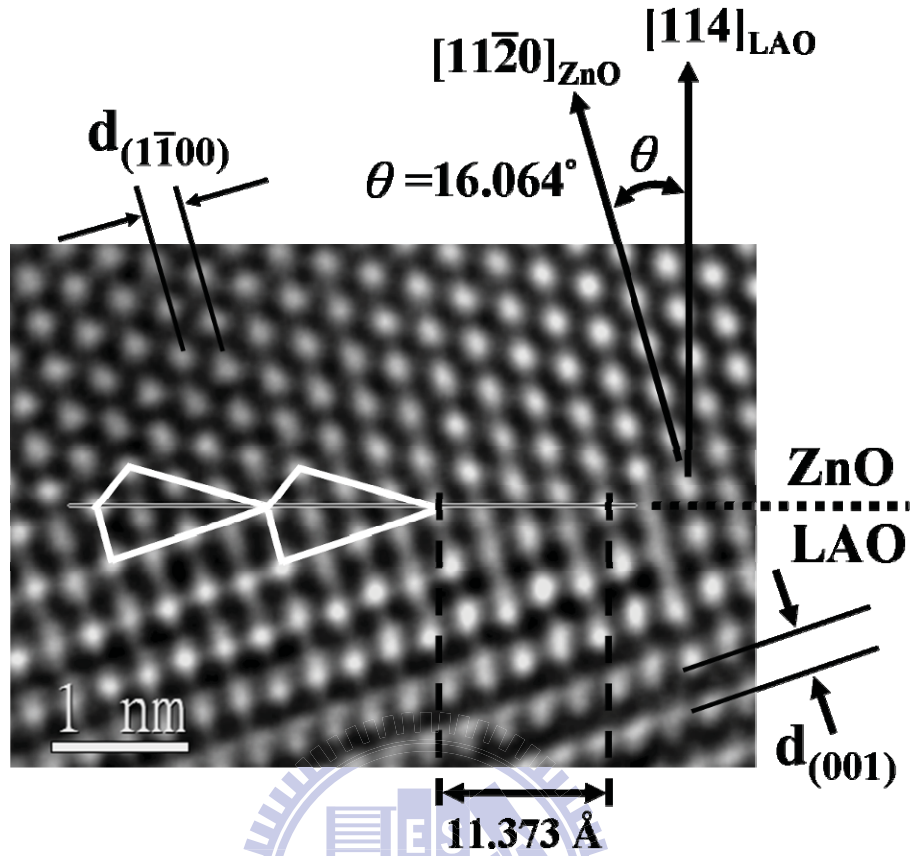


圖 5-11 (a)在區軸為 $[0001]_{\text{ZnO}}$ 下所拍攝(1340)面 ZnO 薄膜與(114)LAO 基板界面放大之 HR XTEM 影像

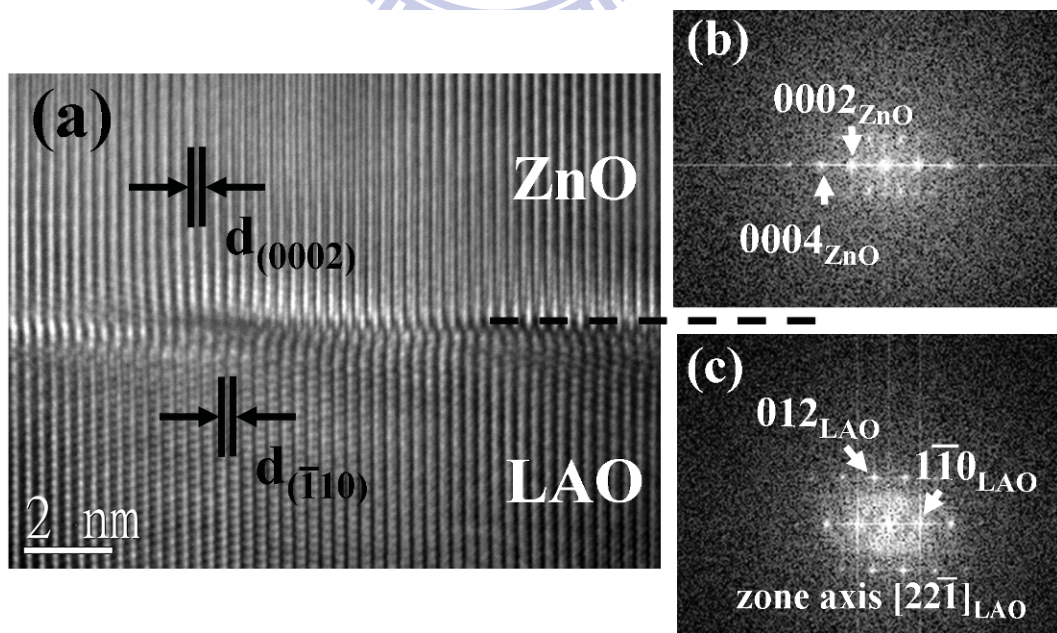


圖 5-12 (a)在區軸為 $[22\bar{1}]_{\text{LAO}}$ 下所拍攝之 ZnO 薄膜與(112)LAO 基板界面之 HR XTEM 影像，(b)與(c)分別為圖(a)中 ZnO 與 LAO 區域轉換所得之 FFT 圖形

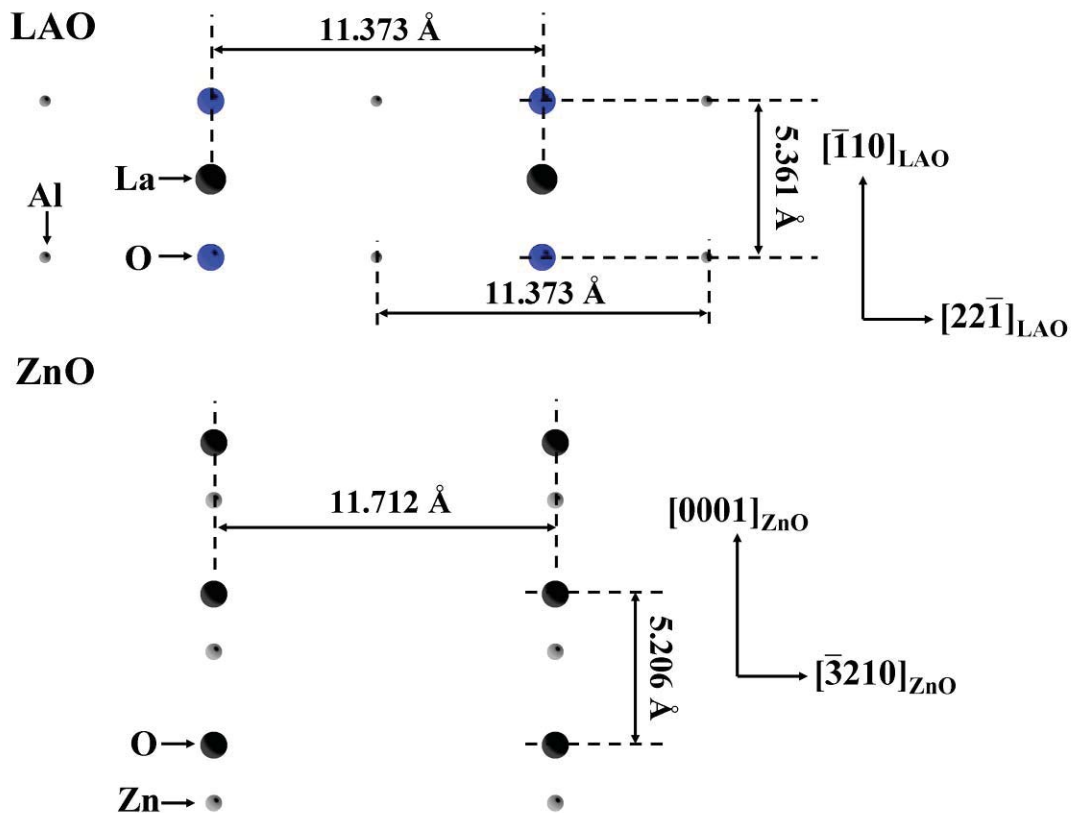


圖 5-13 (114)LAO 與 (1340)面 ZnO 平面原子排列結構投影圖(模型由 CrystalMaker 所建構)

5.4 非極性氧化鋅與鋁酸鍍間之晶體關係綜述

本節主要將對前三節中所探討的三種不同的 ZnO 與 LAO 系統作一統整說明。為了可以簡單的瞭解不同面向之 LAO 與其上方非極性 ZnO 薄膜的關係，本節則以幾何關係示意圖呈現。

首先，圖 5-14 為兩個方向的 a 面 ZnO 晶區對應至(001)LAO 基板結構的幾何關係，其座標關係如圖中所標示，圖中上半部為兩個互相垂直之 a 面 ZnO 結構，下半部則為 LAO 之單位晶胞示意圖。由圖中可明顯看出兩種方位之 a 面 ZnO，其 c 軸與 m 軸皆平行對應到(001)LAO 基板正方表面結構的兩個對角線，如細鏈線所繪。

圖 5-15 則為 m 面 ZnO 與(112)LAO 基板幾何關係對應圖，左方為 m 面 ZnO，右方為兩個 LAO 單位晶體往 LAO 之 c 軸堆疊示意圖，ZnO 與 LAO 兩者座標如圖中所標示。圖中 LAO 結構內藍色實線所圍成的平行四邊形為(112)面，該平行四邊形中由細鏈線所

畫出之對角線可平行對應至左方 m 面 ZnO 結構中 c 軸與 a 軸。

於(114)LaO 基板上成長之(1340)面 ZnO 晶體結構關係如圖 5-16 所表示。圖中左方為 ZnO，右方為兩個 LAO 單位晶體往 LAO 之 c 軸堆疊的結構，兩結構各自之作標系統如圖中所標示。在 LAO 部份，藍色實線所描繪出之平行四邊形為(114)面，該平行四邊形約平行左方 ZnO 中細鏈線所圍成的長方形。在 ZnO 與 LAO 中，虛線箭頭為(114)面的法線方向，該方向與 ZnO 中 $[1\bar{1}20]$ 方向具有大約 16° 的夾角。

由圖 5-14 到 5-16 中，可以明顯的發現，所有非極性 ZnO 的長方形生長平面皆與 LAO 基板表面之正方形或平行四邊形之間具有旋轉 45° 的關係。再者從前三節的結果比較後得知，生長於(114)面 LAO 上的非極性 ZnO 磊晶薄膜具有最小的非等向性晶格不匹配度。

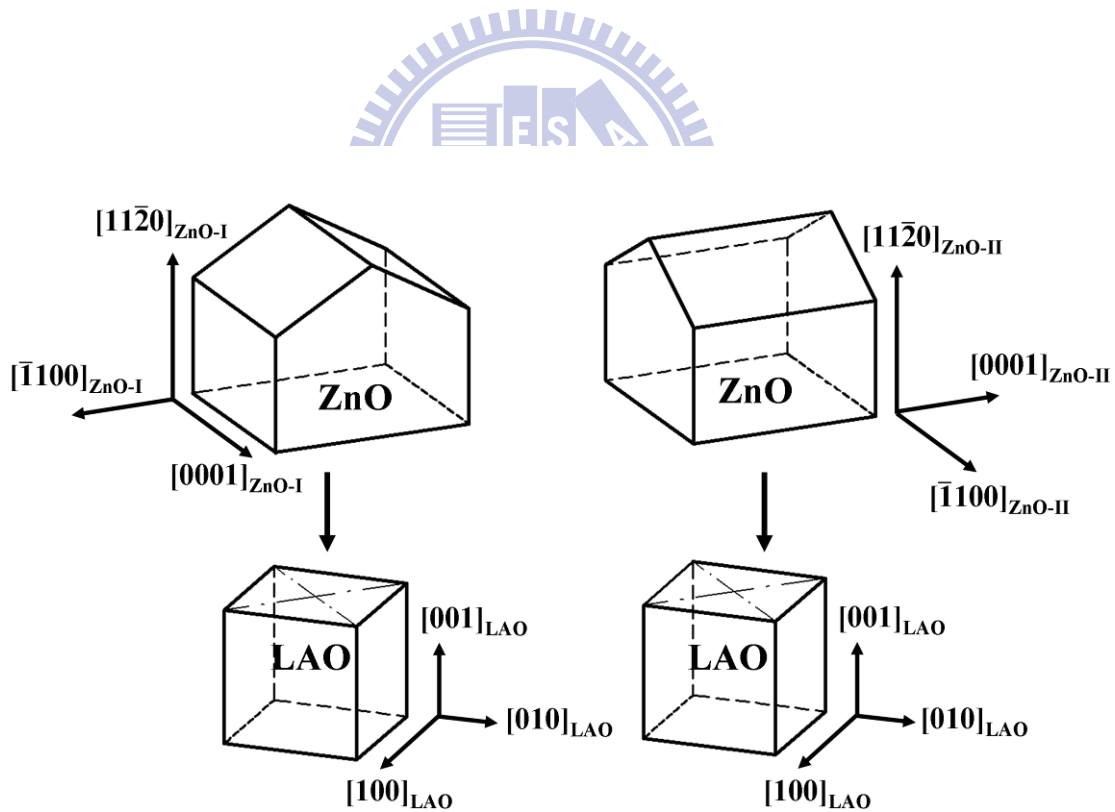


圖 5-14 a 面 ZnO 晶區與(001)LAO 間幾何關係示意圖

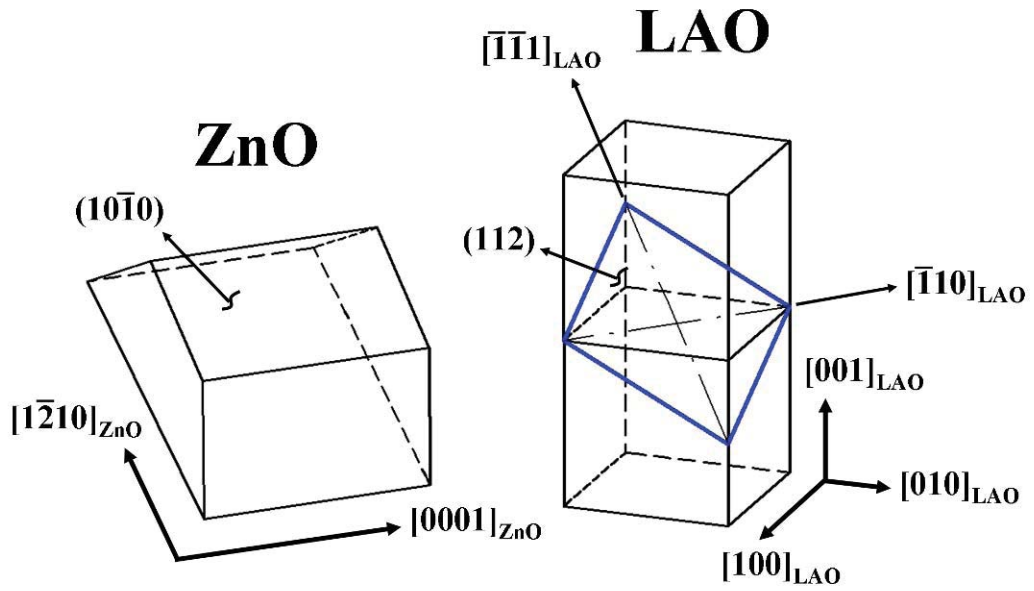


圖 5-15 m 面 ZnO 晶區與(112)LAO 間幾何關係示意圖

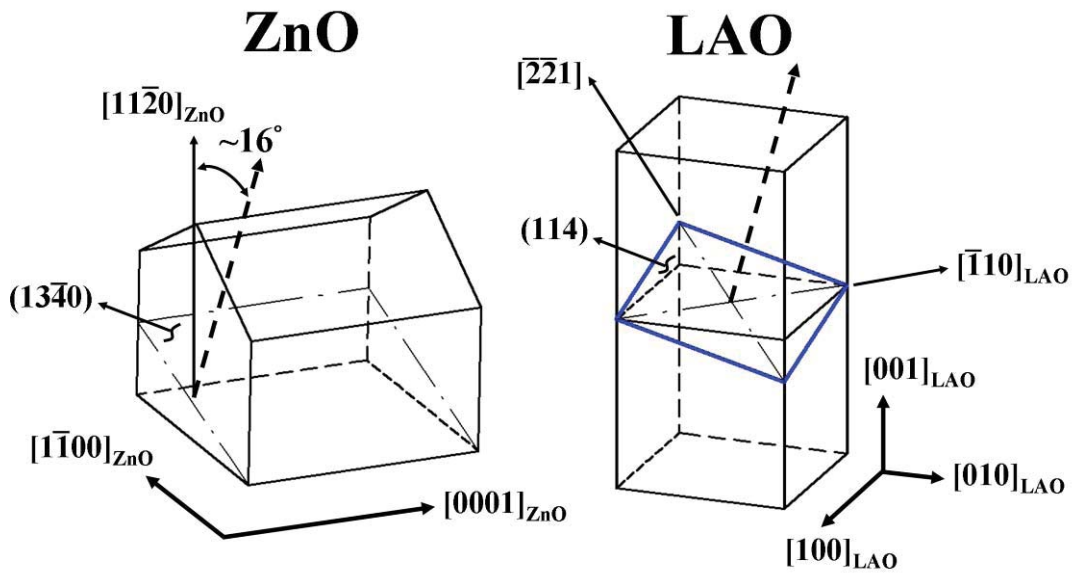


圖 5-16 $(13\bar{4}0)$ 面 ZnO 與(114)LAO 間幾何關係示意圖

第六章 生長於(001)鋁酸鍍上 a 面氧化鋅晶區之顯微結構

瞭解非極性 ZnO 薄膜與(001)、(112)及(114)三種不同面向的 LAO 基板間之晶體關係後，接下來便對各 ZnO 薄膜整體顯微結構進行探討。在本章中，首先探討於(001)LAO 基板上成長所得 a 面 ZnO 晶區之顯微結構。

6.1 氧化鋅晶區形貌

前一章中，ZnO 晶區於橫截面的形貌透過 DF XTEM 呈現出柱狀晶形貌(圖 5-1(c))。本節將使用 PVTEM 更完整的呈現 ZnO 的晶區形貌。圖 6-1(a)為由 PVTEM 所得 a 面 ZnO 晶區之 SAD 圖形，由繞射點定義後，確定其 SAD 圖形是由兩組互相垂直的 ZnO 繞射圖形所組成，區軸則為兩組晶區的共軸， $\pm[\bar{1}\bar{1}20]_{\text{ZnO-I,II}}$ 。然而，ZnO 的繞射圖形卻呈現小角度的旋轉使繞射點形成弧狀延伸的現象。圖 6-1(b)為圖 6-1(a)的局部放大圖，經量測後可發現該繞射圖形的轉角約略為 4.5° 。對此特殊現象在稍後的章節將會進行細部的探討。

圖 6-1(c)為在區軸下所得之 BF PVTEM 影像，其中可隱約看見晶區界面的線條。圖 6-1(d)與(e)則為圈選圖 6-1(a)中 SAD 的 $(0001)_{\text{ZnO-I}}$ 與 $(0001)_{\text{ZnO-II}}$ 晶面繞射點所呈現之 DF PVTEM 影像，兩張 DF PVTEM 影像中亮黑區域對比完全互補，圖 6-1(d)與(e)中的亮區分別為 ZnO-I 與 ZnO-II 晶區之整體輪廓形貌。由此可看出生長在(001)LAO 上的 a 面 ZnO 晶區呈現狀似 L 字型組合的輪廓，其 L 型晶區雙臂長度約 200 nm~300 nm。圖中虛線標示 ZnO 晶區界面的基本方向，經過量測可知其晶區界面與 ZnO 的 $[0001]$ 方向有著接近 45° 的夾角。比對第三章所得之 a 面 ZnO 與(001)LAO 基板間晶體方位的關係，可知 a 面 ZnO 晶區在平面成長延伸的方向約朝向 LAO 的 $\pm[100]$ 與 $\pm[010]$ 方向。在瞭解整個 a 面 ZnO 晶區形貌後，接下來將對晶區內部的晶體缺陷與晶區界面進行細部的探討。

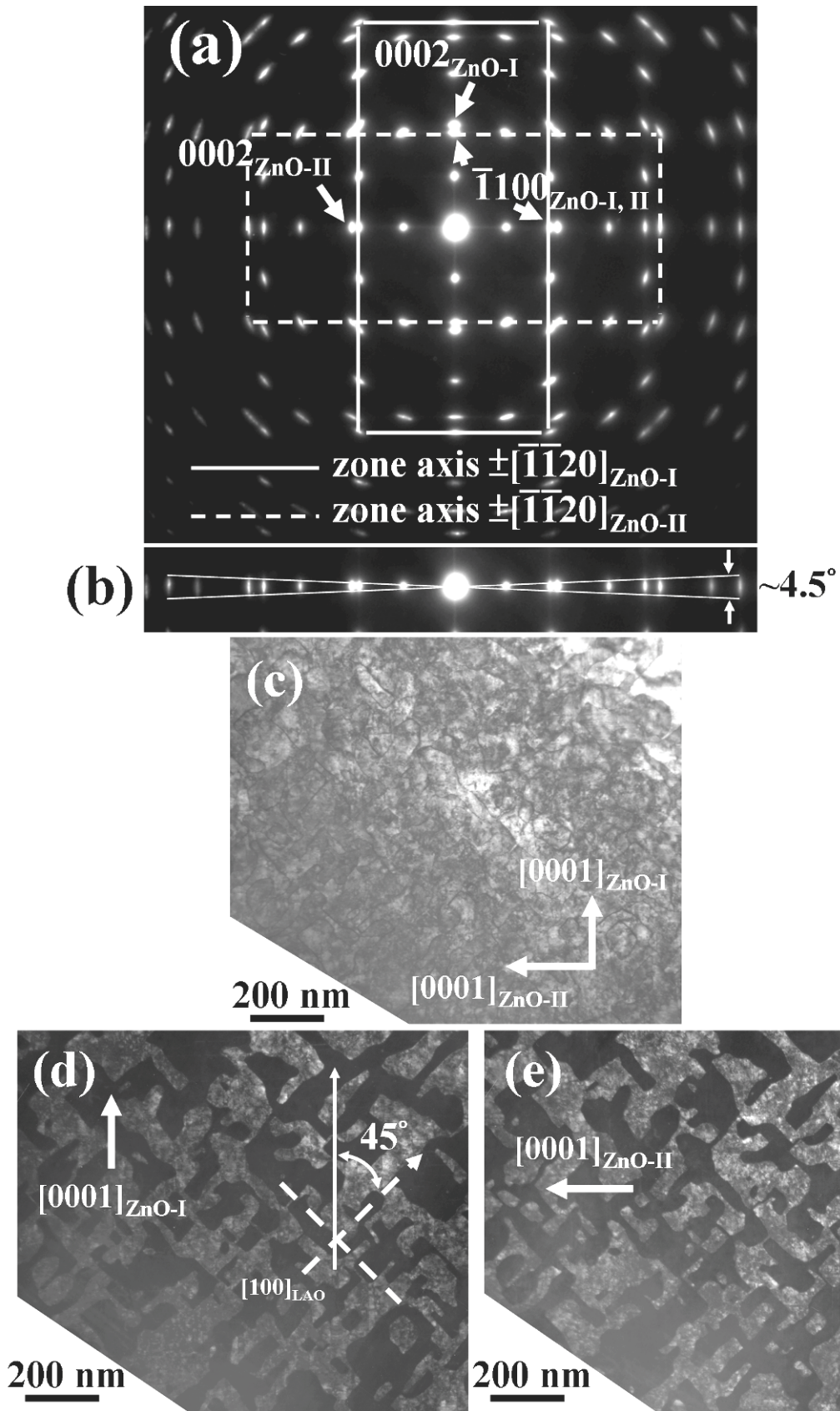


圖 6-1 (a)生長於(001)LAO 上之 a 面 ZnO 薄膜 PVTEM SAD 圖形，(b)於圖(a)中擷取部份之放大圖，(c)相對應圖(a)中 SAD 下所拍攝之 BF PVTEM 影像，(d)與(e)為分別圈選圖(a)中 $(0001)_{\text{ZnO-I}}$ 與 $(0001)_{\text{ZnO-II}}$ 晶面之繞射點所得之 DF PVTEM 影像

6.2 氧化鋅晶區之晶體缺陷

圖 6-2(a)與(b)分別為在 $g = 11\bar{2}0_{\text{ZnO-I, II}}$ 雙電子束繞射條件下所拍攝之 BF 與 DF XTEM 影像，該繞射條件為兩組晶區共同之繞射條件，影像中可看出 ZnO 薄膜內 TDs 由薄膜與基板界面處幾近垂直延伸貫穿至膜面。一般差排延伸會終止於材料表面，在磊晶薄膜生長時，晶體成長初期，小角度晶粒接合界面產生的 TDs 往往會朝向薄膜成長方向或成長面延伸。因此在(001)LAO 上之 a 面 ZnO 薄膜中，TDs 極為垂直延伸之行為主要是受限於 ZnO 晶區呈現柱狀晶垂直向上結構的影響。

除了一般線缺陷外，非極性 ZnO 薄膜含有為數不少的面缺陷，而整體面缺陷的分佈則需採用 PV TEM 進行觀察。圖 6-3 為圖 6-1(d)中 ZnO-I 晶區的放大影像，其中可以發現單一個 a 面 ZnO 晶區中明顯具有三種面缺陷。白色虛線箭頭所指處為一般平行 ZnO 之 c 面的面缺陷，即 BSFs。白色實線箭頭則指出平行 ZnO 之 c 軸的面缺陷，由 a 面 ZnO 的 PVTEM 觀察方向可判定出該平行 c 軸之面缺陷為平行 m 面。最後黑色圓圈所圈選處為一傾斜之面缺陷，該面大約平行晶區界面。由圖 6-3 中可看出 a 面 ZnO 薄膜因晶區界面與晶區內部面缺陷而呈現如棋盤網格狀之形貌。

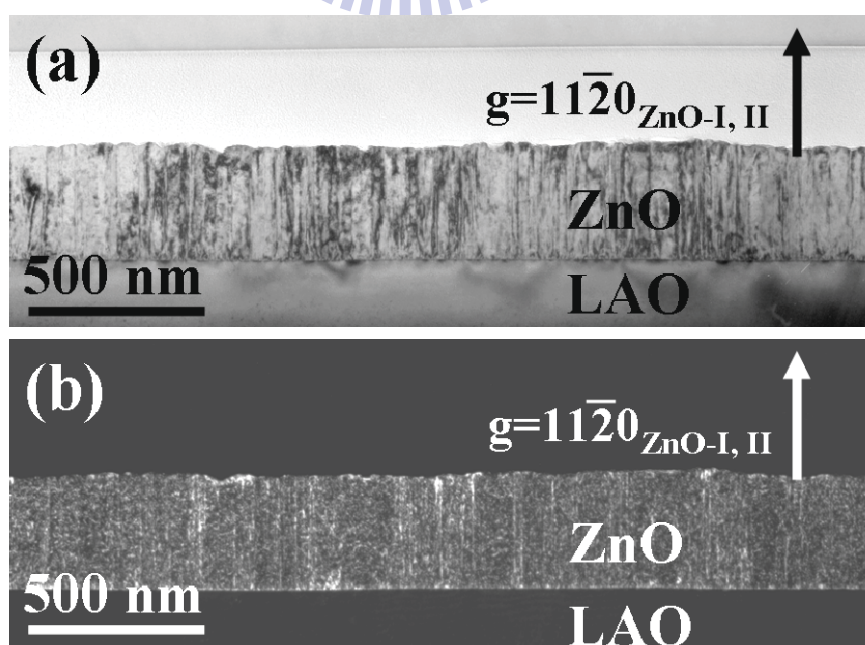


圖 6-2 生長於(001)LAO 上 a 面 ZnO 薄膜於 $g = 11\bar{2}0$ 雙電子束繞射條件下所得之 (a)BF 與 (b)DF XTEM 影像

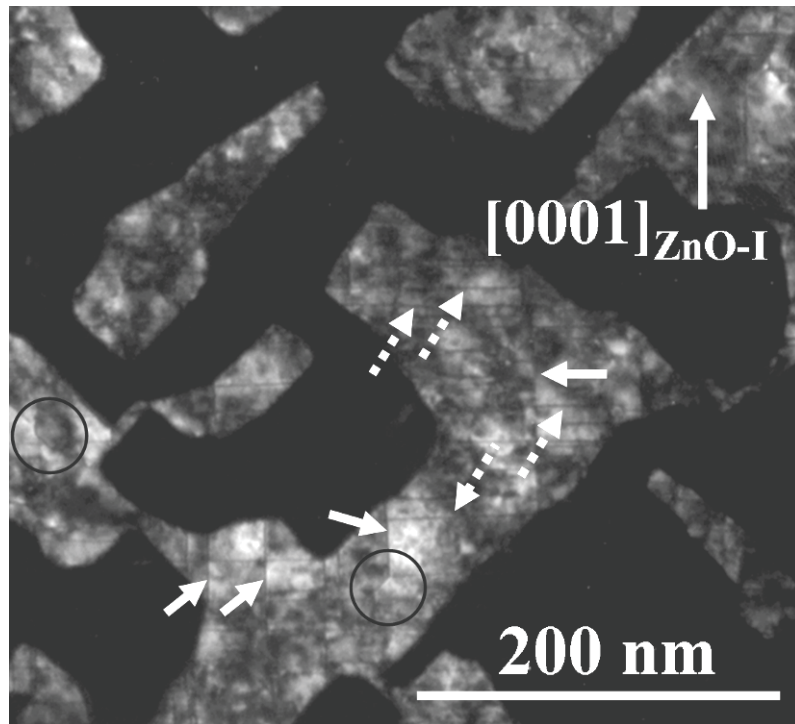


圖 6-3 生長於(001)LAO 上 a 面 ZnO-I 晶區之高倍 DF PVTEM 影像

圖 6-4(a)至(d)為在雙電子束繞射條件下所得之 BF 與 DF PVTEM 影像。圖 6-4(a)為在 ZnO-I 晶區之 $g=0002_{\text{ZnO-I}}$ 的繞射條件下所拍攝之 BF PVTEM，由圖 6-1(a)中 SAD 圖形可看出 $(0002)_{\text{ZnO-I}}$ 晶面之繞射點極為接近 $(\bar{1}100)_{\text{ZnO-II}}$ 晶面之繞射點。因此圖 6-4(a)的繞射條件同時會接近 ZnO-II 晶區的 $g = \bar{1}100_{\text{ZnO-II}}$ 雙電子束繞射條件。圖 6-4(b)則為對應圖 6-4(a)之 DF PVTEM 影像。以 ZnO-I 晶區來看，根據消失準則，在 $g=0002_{\text{ZnO-I}}$ 之條件下位移向量為 $1/6 \langle 20\bar{2}3 \rangle$ 的 BSFs 會消失，而只出現 BSF 兩端點銜接之部份差排與 TDs 的對比，如白色圓圈所圈之黑點。對 ZnO-II 晶區而言， $g = \bar{1}100_{\text{ZnO-II}}$ 的繞射條件會使該區內部 BSFs 呈現平行 c 面之線條狀對比，如虛線箭頭所指。然而在 ZnO-I 晶區中卻出現如實線箭頭所指的線條對比，該線條顯然為平行 $[0001]_{\text{ZnO-I}}$ 方向的 m 面缺陷，如圖 6-3 中實線箭頭所指之面缺陷。圖 6-4(c)與(d)分別為在 ZnO-II 晶區的 $g=0002_{\text{ZnO-II}}$ 繞射條件下拍攝所獲得 BF 與 DF PVTEM 影像，而對於 ZnO-I 晶區而言，此繞射條件則會同時接近 $g = \bar{1}100_{\text{ZnO-I}}$ 。因此在 ZnO-I 晶區中則出現垂直 $[0001]_{\text{ZnO-I}}$ 方向之 BSFs 的線條對比，

而在 ZnO-II 晶區範圍內則會出現差排的點狀對比。接著比對圖 6-4(a)與(c)或圖(b)與(d)後，發現 ZnO-I 晶區中實線箭頭所指平行 $[0001]_{\text{ZnO-I}}$ 方向的 m 面線條對比只出現在 $g=0002_{\text{ZnO-I}}$ 的繞射條件下，而當繞射條件為 $g=\bar{1}100_{\text{ZnO-I}}$ 則其對比消失。同樣根據 $g \cdot b=0$ 的消失準則，可以得知該 m 面缺陷之位移向量平行 $(\bar{1}100)_{\text{ZnO-I}}$ 晶面與 $[0001]_{\text{ZnO-I}}$ 方向。

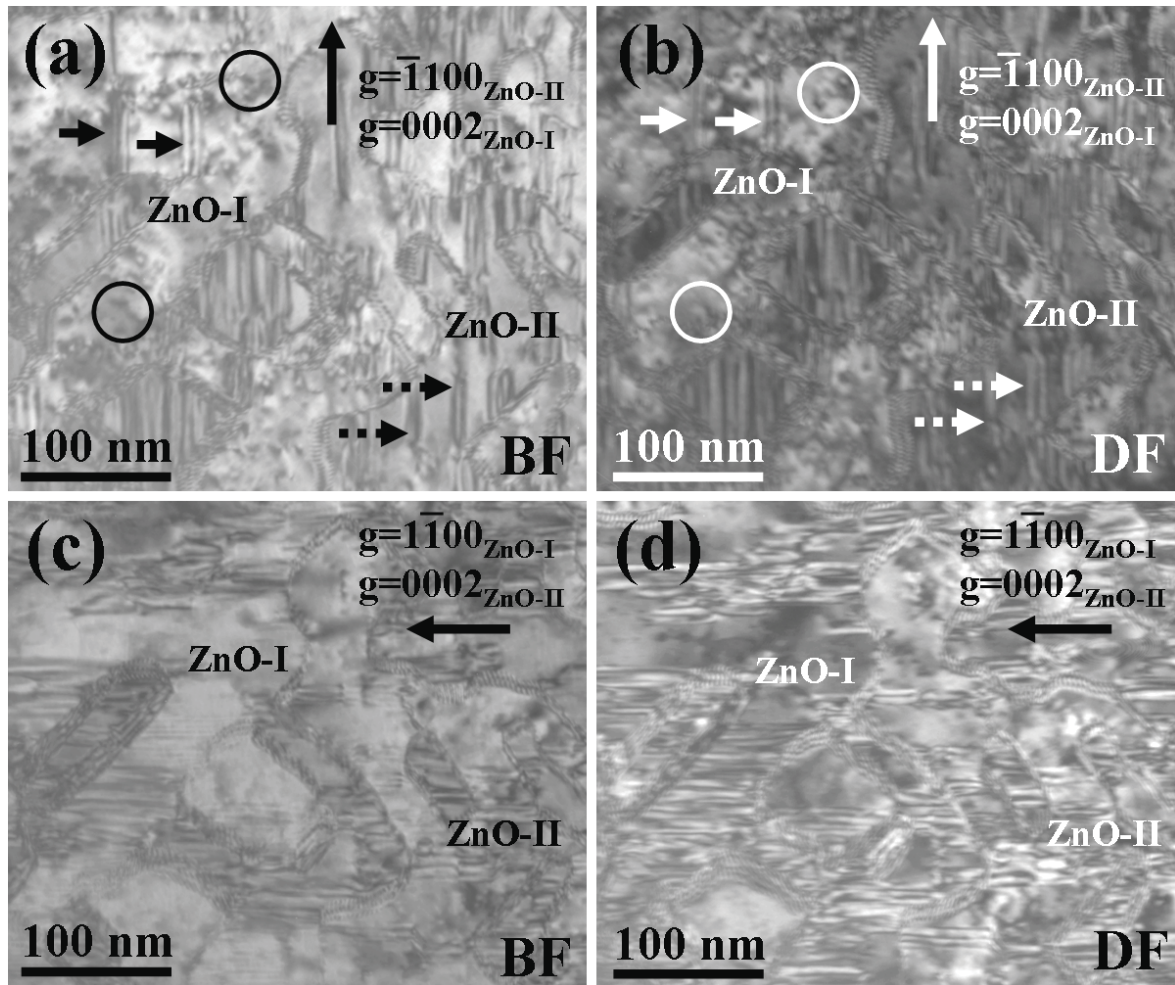


圖 6-4 生長於(001)LAO 上 a 面 ZnO 薄膜雙電子束繞射條件下所得之 PVTEM 影像，(a)與(b)為在 $g=0002_{\text{ZnO-I}}$ 與 $g=\bar{1}100_{\text{ZnO-II}}$ 繞射條件下之 BF 與 DF PVTEM 影像，(c)與(d)則為在 $g=1\bar{1}00_{\text{ZnO-I}}$ 與 $g=0002_{\text{ZnO-II}}$ 繞射條件下所拍攝之 BF 與 DF PVTEM 影像

至於圖 6-3 中黑色圓圈所圈選之 m 面延伸出的傾斜面缺陷並未在圖 6-4 中觀察到，此部份則使用 HR PVTEM 進行探討。圖 6-5 中的影像是在區軸為 $[\bar{1}\bar{1}20]_{\text{ZnO-I,II}}$ 所拍攝之 HR PVTEM 影像，根據計算可定義出圖中 m 面延伸出之傾斜面為 r 面 $(\bar{1}102)_{\text{ZnO-I}}$ 。ZnO 結構中各晶面之幾何關係如黑色虛線所標，c 面與 m 面夾角為 90° ，c 面與 r 面之夾角為

42.77°。該圖明確顯示出 m 面與 r 面是一個完整連貫的平面缺陷，因此統一定義其 m 面與 r 面相連之面缺陷為堆疊錯合界面(stacking mismatch boundary, SMB)，該界面屬於單一晶區內部之面缺陷。其 SMB 之行為將會於第七章中進行細部探討。在根據 PVTEM 影像的結果計算後，得出 BSF 的密度約為 $5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ，總差排密度約略為 $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ，且 SMB 之密度約略為 $3 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 。

圖 6-5 同時顯示出 L 字型的晶區輪廓，其晶區界面與 ZnO 之 c 面夾角約 45°，如圖中黑色實線所標示。晶區雙臂延伸方向為平行 LAO 的 [100] 與 [010] 方向，與前一節中 DF PVTEM(圖 6-1(d)與(e))影像所顯示結果一致。若以 ZnO-I 晶區座標來看，其雙臂延伸方向接近 $[1\bar{1}01]$ 與 $[\bar{1}101]$ 方向(接近平行 ZnO 之 r 面)。

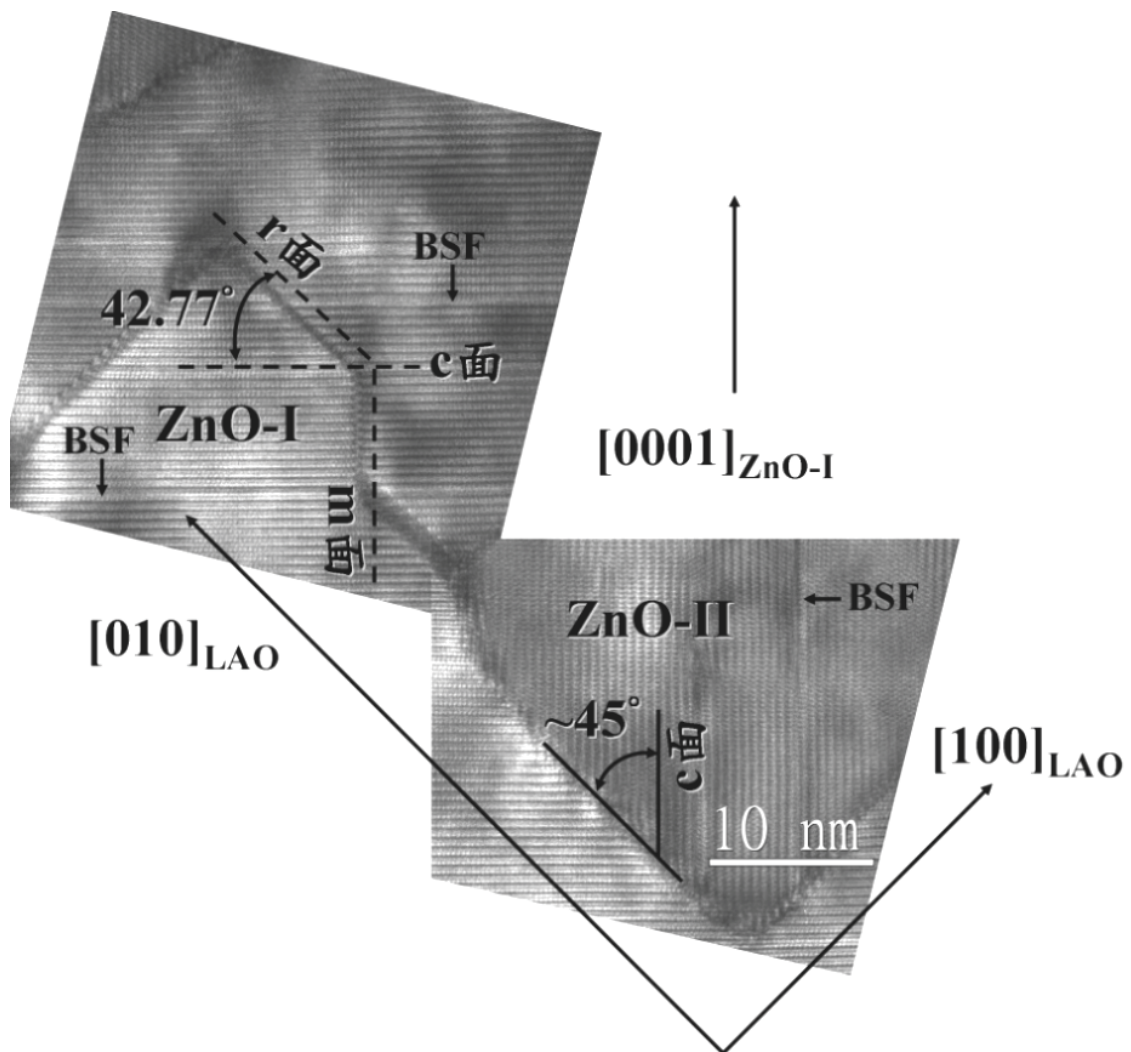


圖 6-5 生長於(001)LAO 上之 a 面 ZnO 晶區 HR PVTEM 影像

6.3 氧化鋅晶區界面

在本節中，經由 HR PVTEM 所觀察到的晶區界面大致可分為兩類。第一類為在同一晶區中之反轉晶界(inversion domain boundary, IDB)。第二類則為兩互相垂直晶區之間的界面。

首先對 IDB 進行討論，圖 6-6(a)為在區軸下所獲得之 HR PVTEM 影像。圖中以虛線標示出界面處，即為 IDB。由於 IDB 是一個將結構反轉後互相接合之界面，因此在此則把 ZnO-I 晶區細分定義成由 ZnO-I_A 與 ZnO-I_B 所組成。經旋轉之 ZnO 晶區座標則如圖中所示，ZnO-I_A 與 ZnO-I_B 晶區之[0001]方向呈現 180°旋轉。圖 6-6(b)為圖 6-6(a)中界面處轉換所得之 FFT 圖形，該圖形呈現出單一組 ZnO 的訊號，其中可以明確看出 IDB 左右之結構完全對稱。圖 6-6(c)為選擇 ZnO-I_A 與 ZnO-I_B 中±(0002)晶面 FFT 訊號點所取得之 IFFT 影像，該圖只呈現出 ZnO 的 c 面晶格條紋形貌。圖 6-6(c)中虛線方框所圍區域為對應至圖 6-6(a)中 m 面 IDB 的位置，IFFT 影像顯示 c 面條紋於界面處銜接排列整齊，並未出現任何多餘半平面，其 IDB 為一完美之界面。Yanfa Yan 等人於 2004 年已用第一原理計算得出[6.1]，以 ZnO 的 a 面作為投影面，IDB 原子排列關係結構示意圖如圖 6-7(a) 與(b)所繪，上下黑色三角形指向界面處，即 m 面，ZnO-I_A 與 ZnO-I_B 兩者之[0001]方向相反，ZnO 六方結構之 ABAB 堆疊順序則如圖中所標示。圖 6-7(a)為 ZnO 以 a 軸作為轉軸旋轉 180°後之結構示意圖，其中可看到界面處 Zn 與 O 的錯位關係形成 Zn-Zn 與 O-O 的錯位鍵結，此種鍵結形態容易使界面處於不穩定狀態。圖 6-7(b)為對應至圖 6-7(a)，其 m 面界面沿 ZnO 之 c 軸位移 c/2 的向量而形成 Zn-O 鍵結，最終之 IDB 界面形態則為如此。此 IDB 晶格中並無任何晶體錯合關係，屬於準完美晶格結構。

圖 6-8(a)為一個 IDB 的局部放大 HR PVTEM 影像，黑色三角形箭頭指出 IDB 位置，為比對模擬影像，在此挑選晶格變形量最少的區域觀察。圖 6-8(a)中可定義 IDB 左方為 ZnO-I_A 晶區，右方晶區則為 ZnO-I_B。圖中黑色圓點排列為 ZnO 結構中沿[0001]方向的堆疊順序，ABAB。比較 IDB 左右兩側的 ABAB 堆疊順序，可明確看出其關係為以 ZnO 的 a 軸作為轉軸，旋轉 180°，黑色方框則為 IDB 左右兩晶體接合位置。圖 6-8(a)中嵌入

圖為 HR TEM 模擬影像，該模擬影像所依據的原子模型如圖 6-8(b)所示，該模型為根據圖 6-7(b)中的理論模型所建構，模擬影像所設定的條件為，厚度 4 nm，離焦距離-20 nm。由模擬影像與實際影像可確定該 IDB 界面結構如第一原理所計算之結果相同。關於 ZnO 之 m 面 IDB 結構在(001)LAO 基板上，顯然是由於兩個平行的 a 面 ZnO 成核島呈現 c 軸為 180°旋轉至相反之方向的型態。當兩個成長晶粒接合後便會在同一晶區內具有兩個平行卻相反的晶區，即 ZnO-I_A 與 ZnO-I_B。

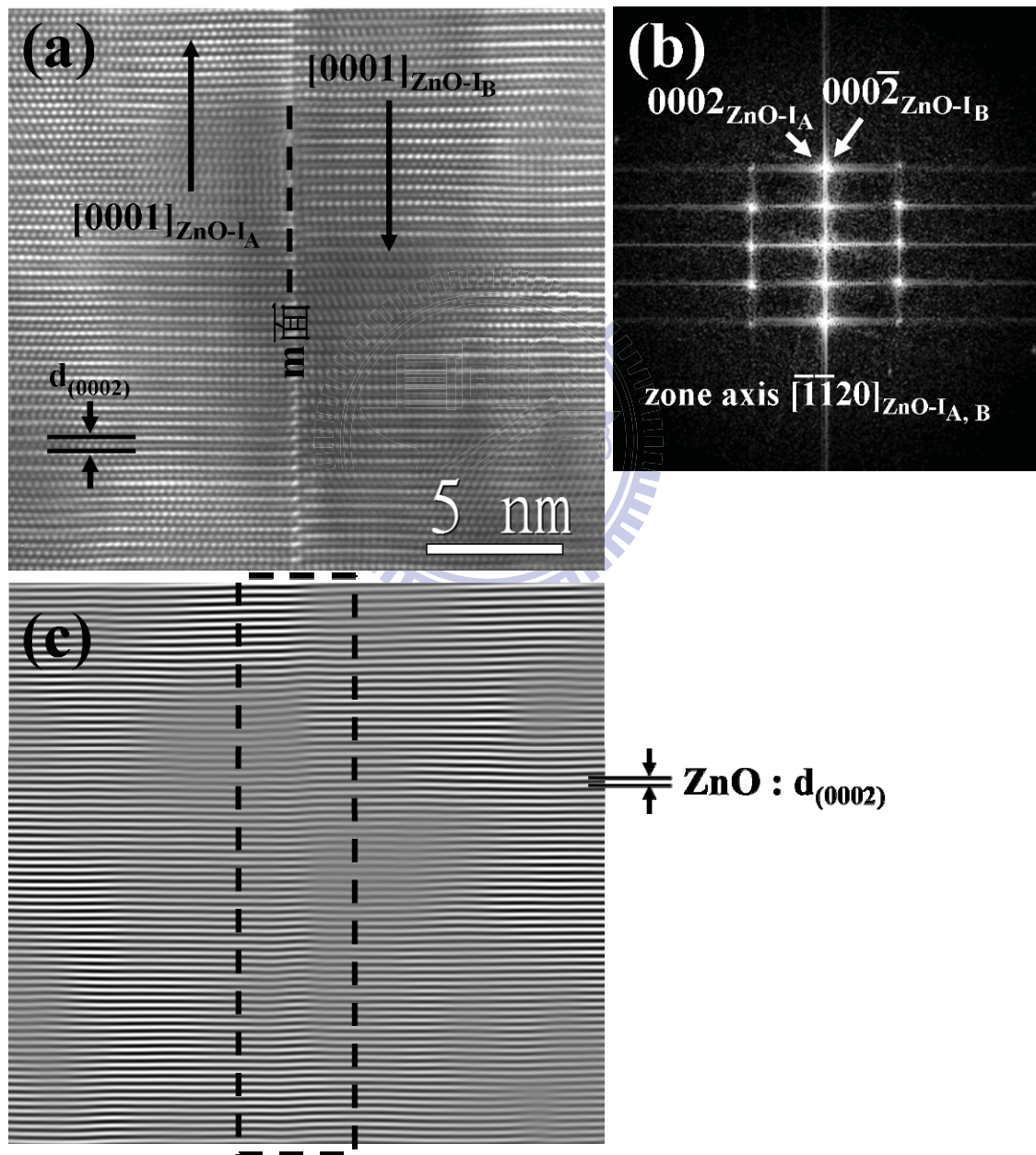


圖 6-6 (a)生長於(001)LAO 上之 a 面 ZnO 晶區間 IDB 之 HR PVTEM 影像，(b)為圖(a)轉換所得之 FFT 圖形，(c)為選擇圖(b)中 $\pm(0002)_{\text{ZnO-I, II}}$ 晶面之繞射訊號所獲得之 IFFT 影像

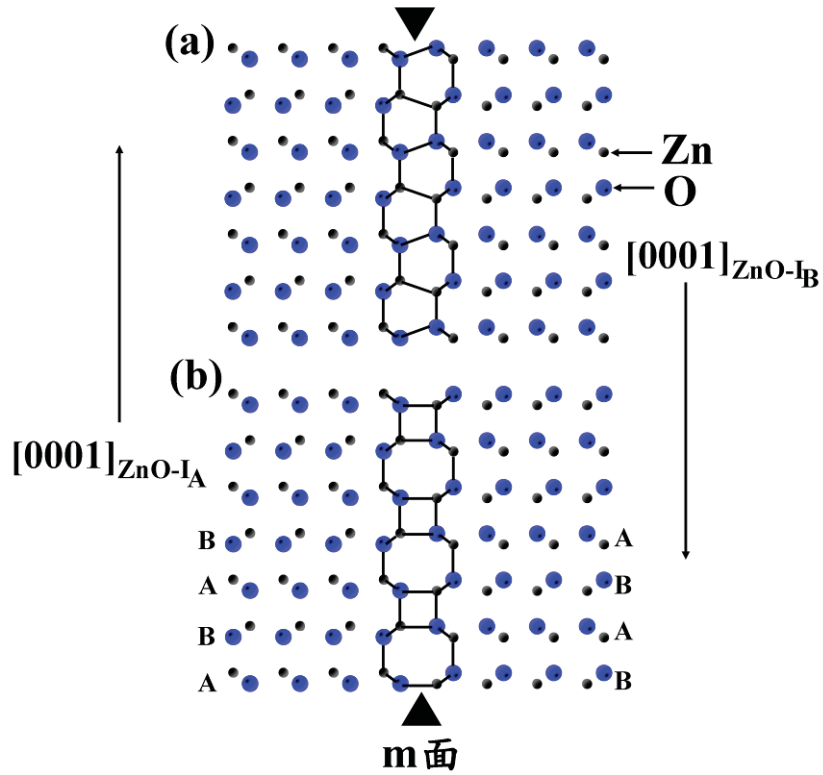


圖 6-7 (a)在 ZnO 中具有錯接合鍵結之 m 面界面與(b)ZnO 中具有穩定狀態之 IDB 原子排列模型示意圖，其結構投影面為 ZnO 之 a 面 (界面結構原子模型為由 CrystalMaker 所建構)

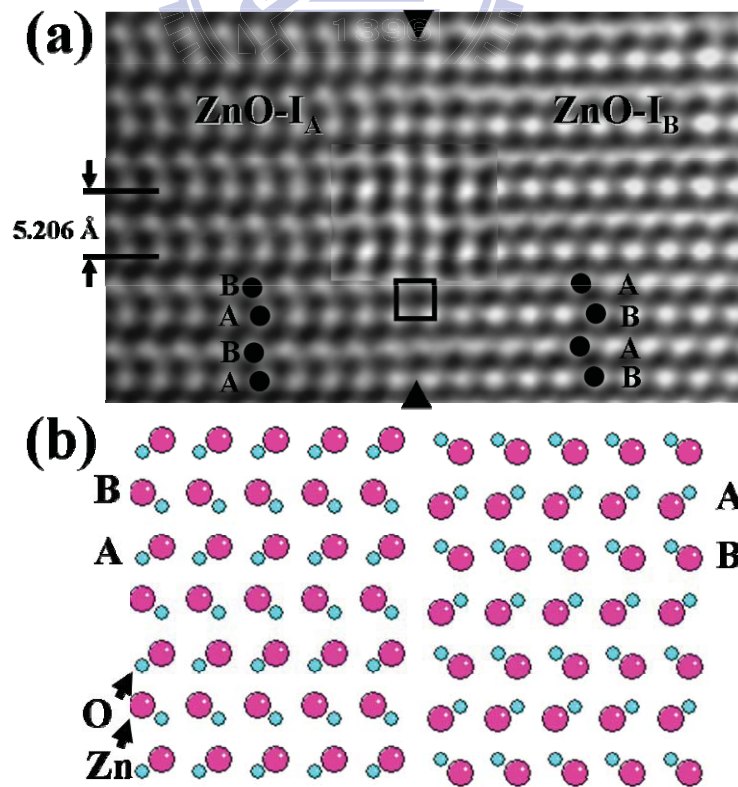


圖 6-8 (a)生長於(001)LAO 上之 a 面 ZnO 晶區間 IDB 之高倍 HR PVTEM 影像，嵌入圖為模擬影像。(b)模擬影像所使用之原子模型 (界面結構原子模型為由 Mac CrystalKitXX 所建構)

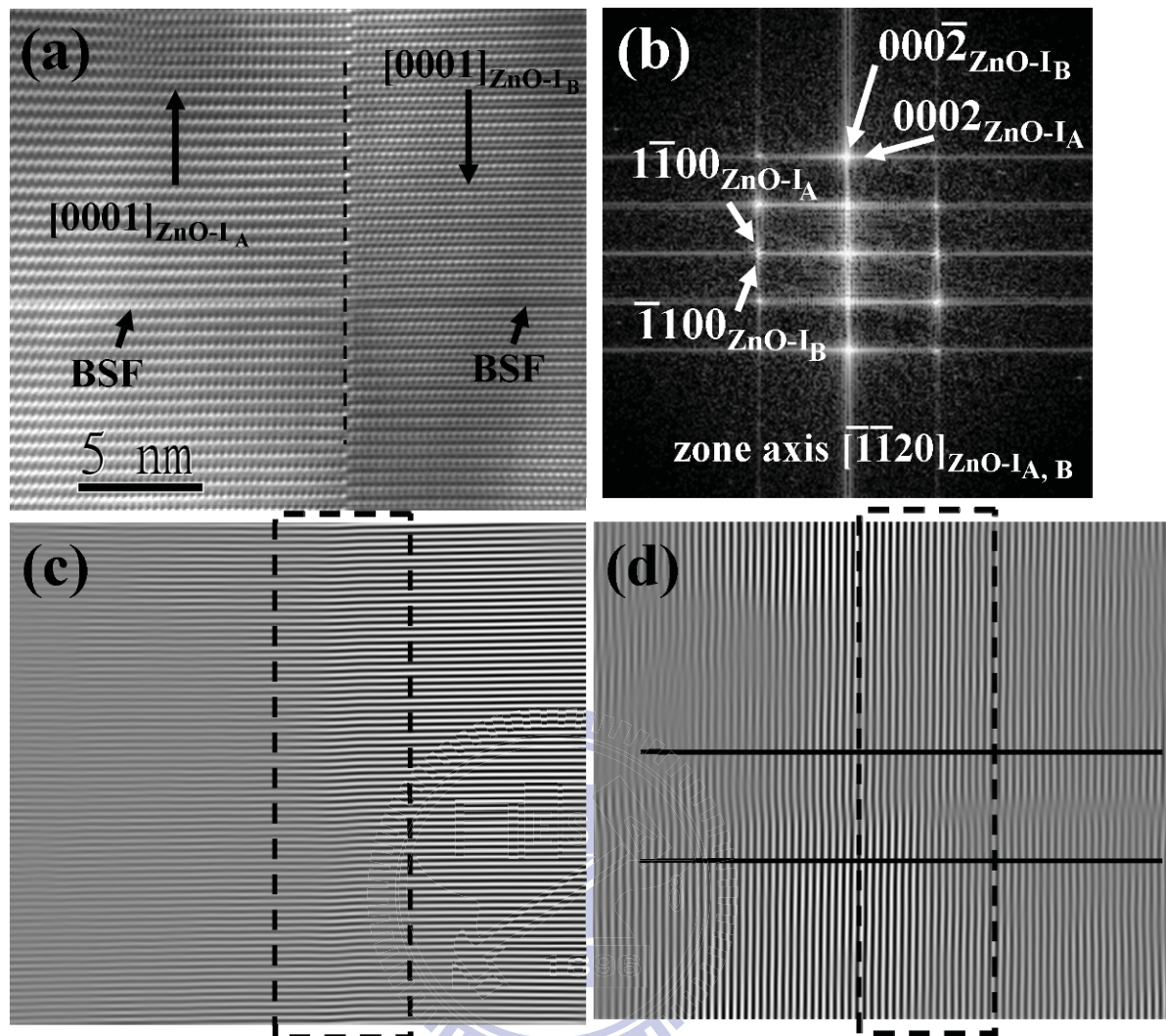


圖 6-9 (a) 在 ZnO 中 BSF 與 IDB 交會之 HR PVTEM 影像，(b) 為圖(a)轉換所得之 FFT 圖形，(c) 圈選 $\pm(0002)_{\text{ZnO-I, II}}$ 訊號轉換所得之 IFFT 影像，(d) 圈選 $\pm(1\bar{1}00)_{\text{ZnO-I, II}}$ 訊號轉換所得之 IFFT 影像

前面所述為一完美之 IDB，但在非極性 ZnO 薄膜中，已知含有大量的 BSF，因此 BSF 與 IDB 難免會產生交會的行為，圖 6-9(a) 為一個 BSF 穿過 IDB 之 HR PVTEM 影像，其 IDB 左右之 BSF 位置如箭頭所指，虛線則表示 IDB。在圖中可看出當 IDB 延伸並通過 BSF 之交會點後，其界面產生微量向右偏移的現象。圖 6-9(b) 為圖 6-9(a) 中界面區的 FFT 圖形。在選擇 ZnO-I_A 與 ZnO-I_B 中 $\pm(0002)$ 晶面 FFT 訊號點所取得之 IFFT 影像如圖 6-9(c) 所示，虛線方框所圍區域為對應至圖 6-9(a) 中 IDB 的區域。從顯示 (0002) 面晶格條紋的 IFFT 中可看出，縱使 IDB 與 BSF 產生交會，其 c 面晶格條紋仍然接合完整並無出現錯開之多餘半平面。圖 6-9(d) 為圈選 ZnO-I_A 與 ZnO-I_B 的 $\pm(1\bar{1}00)$ 晶面 FFT 訊號點所

獲得之 IFFT 影像，虛線方框所圍之區域與圖 6-9(c)中方框區域為同一區，兩條實線間的範圍可對應到圖 6-9(a)中含有 BSF 之區域。在該 IFFT 影像中沿 m 軸方向雖然晶格條紋皆有銜接且無多餘半平面，但在通過 IDB 後可看出 m 面晶格條紋有明顯的彎曲偏移。此橫向偏移可對照圖 6-9(a)實際影像中的界面偏移現象。首先以 ZnO-I_A 之座標中 BSF 的位移向量來看， $1/6[\bar{2}023]$ 可分解成 $1/3[\bar{1}010]$ 與 $1/2[0001]$ ，其中 $1/2[0001]$ 向量可使 IDB 接合型式轉變為圖 6-8(a)中的錯接合鍵結。然而 IDB 左右之 $[0001]$ 方向關係為相反，因此 ZnO-I_B 中 BSF 的 $1/2[0001]$ 向量恰巧將錯接合鍵結帶回如圖 6-8(b)中的穩定狀態，這也說明為何 IFFT 圖中 c 面的晶格條紋銜接完美並無錯開之情況。接著 ZnO-I_A 中 BSF 的 $1/6[\bar{2}023]$ 分量相對應於 ZnO-I_B 晶體來看，其分量則為 $1/3[10\bar{1}0]$ ，此向量則是造成 IDB 偏移的主要原因，如圖 6-9(a)中所看到 IDB 的行為。顯然 IDB 與單一 BSF 的交互作用並不會改變單一晶區內晶體之完整性。此結構雖為一完整之晶體，但由於 BSF 的影響可能會造成 IDB 界面上原子排列對稱性與圖 6-7(b)與 6-8(b)中理想界面結構有些微差異，其差異可能就是使界面亮點對比較為明顯的其中一項原因。

除了 IDB 之外，接下來則要討論 ZnO-I 與 ZnO-II 晶區間的界面行為。由圖 6-1(d)與(e)可以看出晶區之界面大多趨向傾斜 45° ，圖 6-10(a)為呈現晶區界面之 HR PVTEM 影像。圖中傾斜的虛線描繪出與 ZnO 的 c 面具有夾角為 45° 之界面，然而可以看出界面的延伸並未完全平行該虛線。在 ZnO-II 晶區中，箭頭所指之處為 IDB 的延伸，因此可再將該晶區細分為 ZnO-II_A 與 ZnO-II_B。圖 6-10(a)的整體方位關係則如圖中所標示。圖 6-10(b)則為由圖 6-10(a)中界面整體區域轉換所得之 FFT 圖形，定義後如圖中所標示，ZnO-I 與 ZnO-II_A 晶區的關係為鏡射後旋轉 90° 。在 FFT 圖形中可隱約看出兩組 FFT 訊號之關係並非完全垂直，反具有些微的旋轉關係。圖 6-10(c)為選擇 FFT 圖形中 $\pm(\bar{1}100)_{\text{ZnO-I}}$ 與 $\pm(0002)_{\text{ZnO-II}}$ 晶面之訊號所得之 IFFT 影像(ZnO-II 意指包含 A 與 B 兩個晶區)，而三個圓圈所圈處為沿 45° 界面上所出現的三個多餘半平面之位置。圖 6-10(d)為圖 6-10(a)中左下角區域的局部放大影像，其中虛線圓圈選出界面上多於半平面形成的狀況，該區域可對照至圖 6-10(c)中標號 1 圓圈之區域。根據 HR PVTEM 影像可以瞭解到，兩個互相垂直的晶區傾向以接近 45° 的界面關係接合，兩晶區的界面主要以 m 面與 c 面

銜接，顯然該 45° 的界面並非一個晶格完全匹配之界面，因此會產生多出的半平面，如圖 6-10(c)與(d)所顯示。

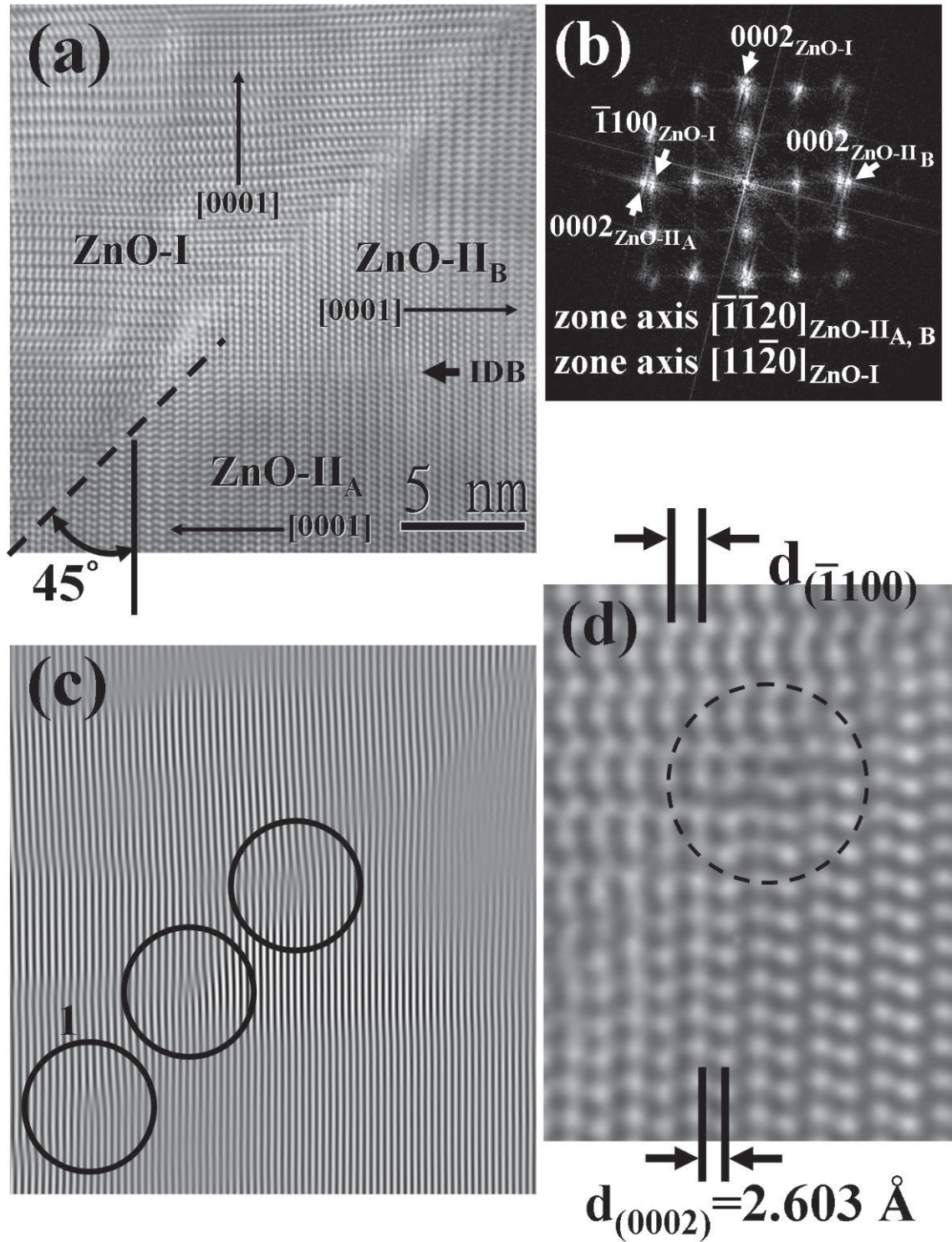


圖 6-10 (a) ZnO 晶區界面 HR PVTEM 影像，(b)為圖(a)轉換所得之 FFT 圖形，(c)圈選 $\pm(0002)_{\text{ZnO-II}}$ 與 $\pm(1\bar{1}00)_{\text{ZnO-I}}$ 晶面訊號所轉換之 IFFT 影像，(d)為圖(a)中左下角區域之放大影像

在圖 6-10(a)中可發現當其中一個晶區出現 IDB 時，晶區則會出現旋轉現象。由圖 6-10(a)與(c)可發現，界面在通過 IDB 後有些微的偏移，且同時 ZnO 晶格條紋在越往右上則越彎曲，從圖 6-10(a)右上方可看出界面與 ZnO 的 c 面夾角已小於 45° ，該晶格條紋彎曲的現向可以解釋 FFT 圖形的旋轉現象。有趣的是，由彎曲晶格所形成之界面區段在 IFFT 中並無出現多餘半平面，顯然該界面形態已有所改變。由晶格扭曲所形成的界面將在接下來的 HR PVTEM 影像中討論。

圖 6-11 為三個晶區接合在一起的 HR PVTEM 影像，圖中 ZnO-I 晶區的晶格在延伸至兩個 ZnO-II 晶區之間的小區域中明顯的產生扭曲。該扭曲現象顯然是為了調和與鄰近晶區間的界面，該情形與圖 6-10(a)中右上方之界面區段相同。其調和後之界面與 ZnO 的 c 面夾角變為 42.77° ，該界面經由計算可知為 r 面。另外在 ZnO-I 晶區中可以看見，其 c 面晶格條紋的彎曲是在 BSF 上方。一般而言，BSF 的產生會造成周圍晶格承受些微應變，在此發現由 BSF 所造成的晶格彎曲並無回覆的現象，反倒順著 c 面晶格條紋所彎曲的行為調和出 r 面的晶區界面。由圖 6-11 也可發現除了界面週遭晶格出現扭曲外，其各晶區內主體部份仍然保持互相垂直的晶體關係，如三條黑色實線所描繪出的垂直關係。

為了深入瞭解 r 面界面的狀況，在此放大圖 6-11 左上方界面之區域，該局部放大的 HR PVTEM 影像如圖 6-12(a)所顯示。圖 6-12(b)為圖 6-12(a)相對應之 FFT 圖形，由白色實線與虛線所連成之兩組 ZnO 訊號點並非互相垂直，反倒是存在互相旋轉約 4° 的關係，進一步來看，可以發現 $\pm(1\bar{1}02)_{\text{ZnO-I}}$ 與 $\pm(\bar{1}102)_{\text{ZnO-II}}$ (r 面)晶面之訊號點產生共點的行為，顯然 r 面界面為一雙晶界面。接著選用 $\pm(1\bar{1}00)_{\text{ZnO-I}}$ 與 $\pm(0002)_{\text{ZnO-II}}$ 晶面之訊號點轉換所得之 IFFT 影像如圖 6-12(c)所示，圖中虛線方框所圍區域對照圖 6-12(a)中兩組雙晶界面位置，IFFT 影像中顯示 $(1\bar{1}00)_{\text{ZnO-I}}$ 與 $\pm(0002)_{\text{ZnO-II}}$ 之晶格條紋在界面處銜接，雖然晶格條紋有彎曲的現象，但並未產生任何多餘半平面，此結果有別於圖 6-10 中近 45° 或 45° 界面會因晶格匹配問題而產生多餘半平面。由雙晶的鏡射關係可知，雙晶界面兩側之 ZnO 晶區向上的生長面分別為 $(11\bar{2}0)$ 與 $(\bar{1}\bar{1}20)$ ，並以 r 面作為界面。由此可知當兩個反向且垂直的 ZnO 晶區在界面附近便會藉由晶格彎曲調和出 r 面雙晶結構，此行

為應是為了降低晶界能量所驅使。根據以上 HR PVTEM 所看到的晶格彎曲的結果便可以回去解釋圖 6-1(a)中 SAD 圖形旋轉造成繞射點呈現弧狀延伸的現象。而雙晶結構的形成會造成 ZnO 晶體產生 $\pm 2.23^\circ$ 的旋轉，此現象可對應到圖 6-1(b)中繞射圖形旋轉約接近 4.5° 的結果。

圖 6-13(a)為放大圖 6-12(a)中 r 面雙晶界面某一區段之 HR PVTEM 影像，白色實線為 r 面界面，黑色圓點為標示 ZnO 中 ABAB 之堆疊順序，以白線為中線，可看出 ABA 在左右呈現鏡射之關係。圖中之嵌入圖為模擬影像，模擬所使用之界面結構原子模型如圖 6-13(b)所示，模擬厚度為 4 nm，離焦距離為 -30 nm。然而 r 面界面中晶格排列並不是絕對完美，由圖中可看出，其晶格在沿白色實線往上後產生微量偏移的現象，顯然該結構並非是一個完美的雙晶。在六方晶纖鋅礦結構中，Antoine Béré 與 Anna Serra 於 2003 年在經由第一原理的計算後提出三種 GaN 的雙晶界面結構，分別為 $(1\bar{1}01)$ 、 $(1\bar{1}02)$ 與 $(1\bar{1}03)$ 面雙晶，而計算結果顯示 $(1\bar{1}03)$ 雙晶界面具有最低的能量[6.2]。於 2009 年，Yong Ding 與 Zhong Lin Wang 則在 ZnO 的奈米帶與奈米線中以 TEM 實際觀察到上述三種雙晶結構，然而由 DF TEM 影像中同樣發現 $(1\bar{1}02)$ 雙晶界面並不平整[6.3]。而至於 GaN 與 ZnO 在 r 面雙晶面上的差異可由兩者之原子排列模型來解釋。圖 6-14(a)為 GaN 結構示意圖，其投影面為 a 面，圖中斜線描繪出 r 面，而 r 面 c 面夾角為 43.23° 。由 GaN 原子排列之關係可看出 r 面是一個原子級平整面。若將兩個 GaN 晶體以 r 面作為鏡射面對接顯然可以得到一平整之界面。圖 6-14(b)為 ZnO 結構示意圖，其投影面同樣為 a 面。該圖中斜線描繪出的 r 面顯然並非是一個原子級平整面，若將兩個 ZnO 晶體以 r 面作為鏡射面對接，其假設之結果則如圖 6-13(b)所示，該雙晶界面結構必會產生晶格上變形或重構的現象。雖然 GaN 與 ZnO 具有相同之晶體結構，且空間群同樣為 $P6_3mc$ ，但在 GaN 晶體中 Ga 原子位置為 $x:0.33333$ 、 $y:0.6667$ 、 $z:0$ ，N 原子則為 $x:0.3333$ 、 $y:0.6667$ 、 $z:0.3370$ 。至於 ZnO 晶體中，Zn 原子位置為 $x:0.33333$ 、 $y:0.6667$ 、 $z:0$ ，O 原子則為 $x:0.33333$ 、 $y:0.6667$ 、 $z:0.3826$ 。兩種材料在 z 軸方向原子相對位移量的不同則造成 r 面原子排列相對位置上的明顯差異。

接著來考慮雙晶對於(001)LAO 正方對稱的表面結構之關係。在 ZnO 的 $(1\bar{1}01)$ 雙晶

界面左右兩個晶體中 c 面的夾角為 123.22° ，在 $(1\bar{1}02)$ 雙晶界面左右兩個晶體中 c 面的夾角則為 85.54° ，至於在 $(1\bar{1}03)$ 雙晶結構中兩組 c 面夾角為 63.32° 。根據 (001) LAO 與 a 面 ZnO 晶區的晶體方位關係來看，r 面雙晶結構中 c 面幾何角度的關係最接近 90° 。因此雖然 r 面雙晶界面並非具有最低能量，但對於 (001) LAO 表面結構而言是唯一可以匹配的。然而在具有 r 面雙晶的 a 面 ZnO 薄膜中，該薄膜與基板間便不只有原本晶格不匹配的問題，同時會產生一種旋轉對稱上的不匹配。在 r 面雙晶結構中，ZnO 整體軸向對於 (001) LAO 會有 $2.23^\circ \sim 4.46^\circ$ 的旋轉，此旋轉的情形必會造成晶體承受一定的應變量。如圖 6-10(a) 與圖 6-12(a) 所顯示。該 r 面雙晶面承受一定程度的應變，為了再降低能量，雙晶界面中晶格排列會有些微的調整，以致於 r 面雙晶界面並非是一個完美的雙晶界面。而在兩互相垂直晶區界面的延伸過程中，也不會永遠保持 45° 的界面或者是 r 面雙晶界面。因此在實驗上實際觀察到的結果便為，兩個互相垂直的 ZnO 晶區界面主要沿著與 ZnO 的 c 軸具有 45° 夾角的方向延伸，另外晶區在整體薄膜中會具有旋轉與鏡射之行為，因此在界面延伸過程中會在適當的區段局部調整出現 r 面雙晶結構。

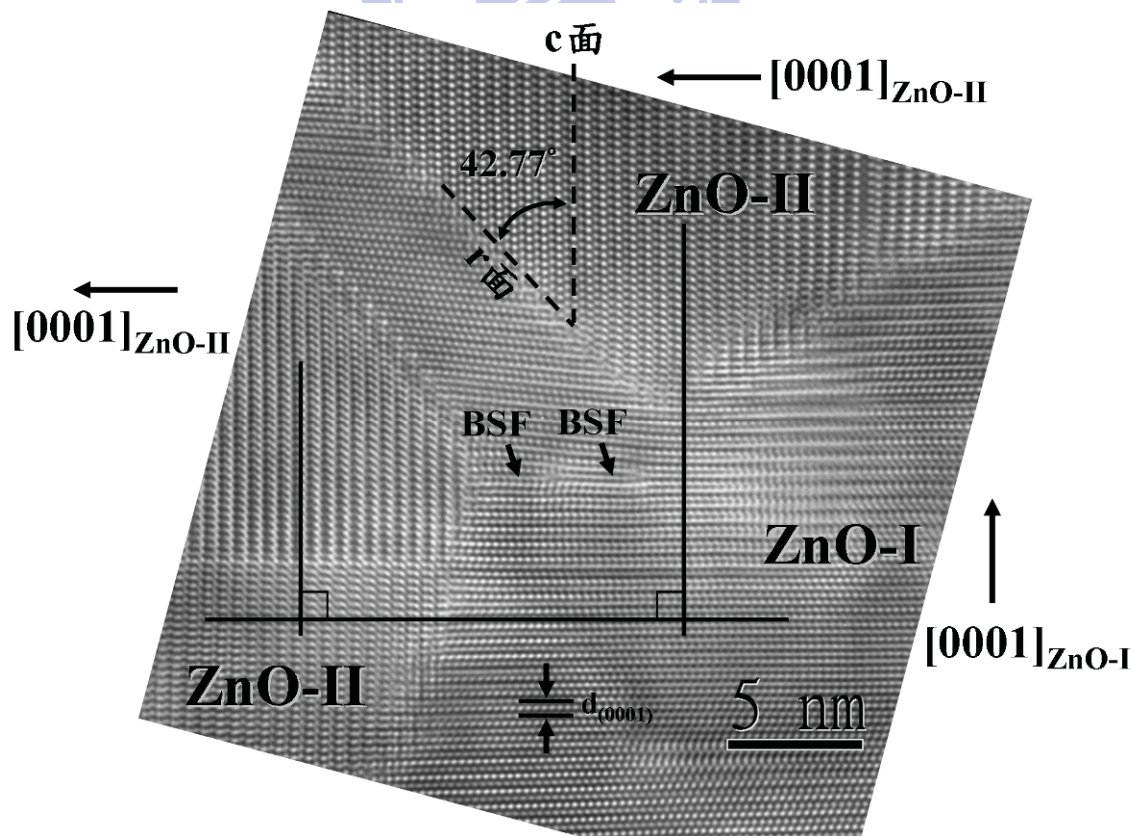


圖 6-11 三組 ZnO 晶區接合之 HR PVTEM 影像

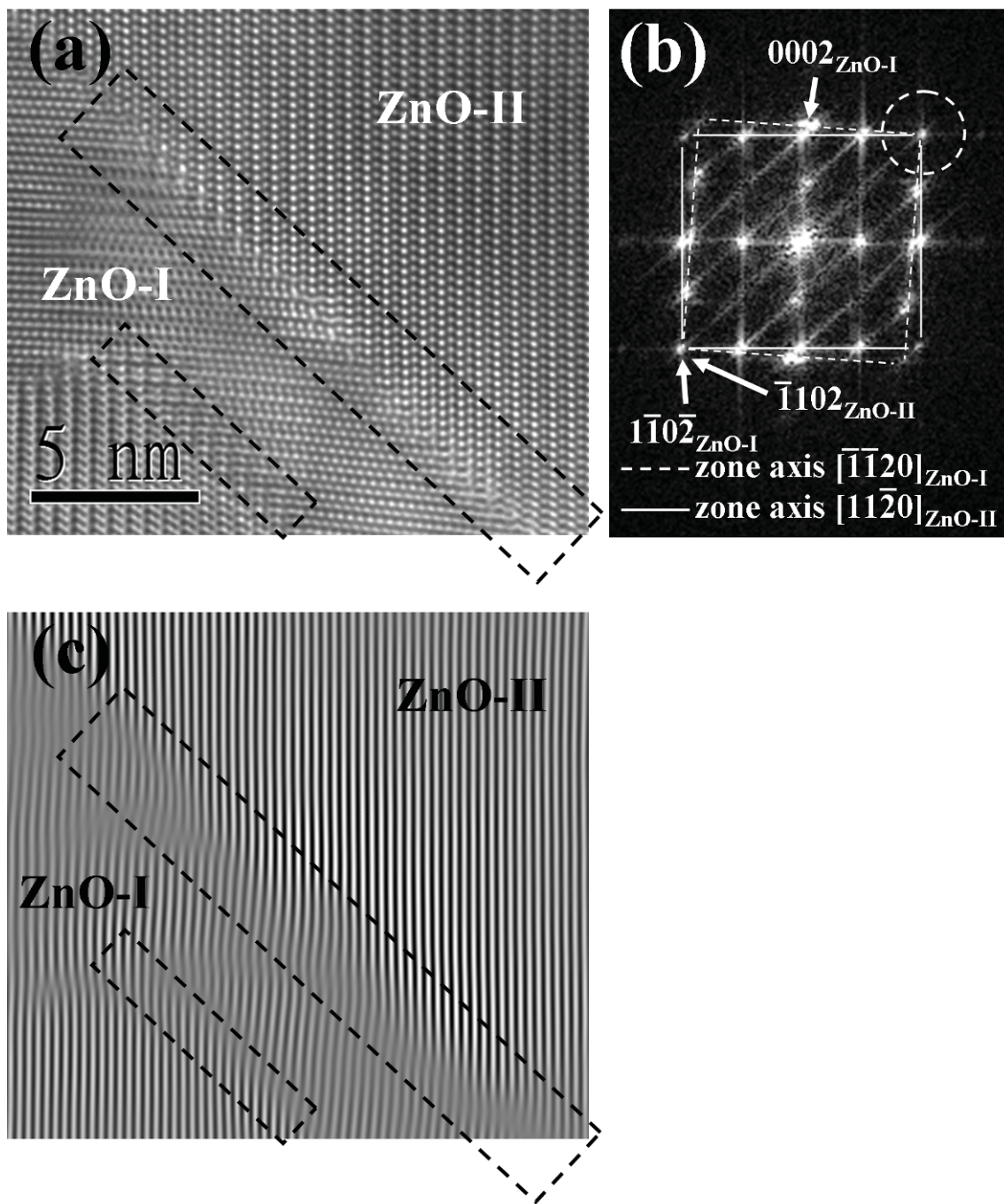


圖 6-12 (a)放大圖 6-11(a)中左上方 r 面雙晶結構之 HR PVTEM 影像，(b)為圖(a)轉換所得之 FFT 圖形，(c)圈選圖(b)中 $\pm(1\bar{1}00)_{\text{ZnO-I}}$ 與 $\pm(0002)_{\text{ZnO-II}}$ 晶面訊號所得之 IFFT 影像，(d)ZnO 中 r 面雙晶界面高倍 HR PVTEM 影像

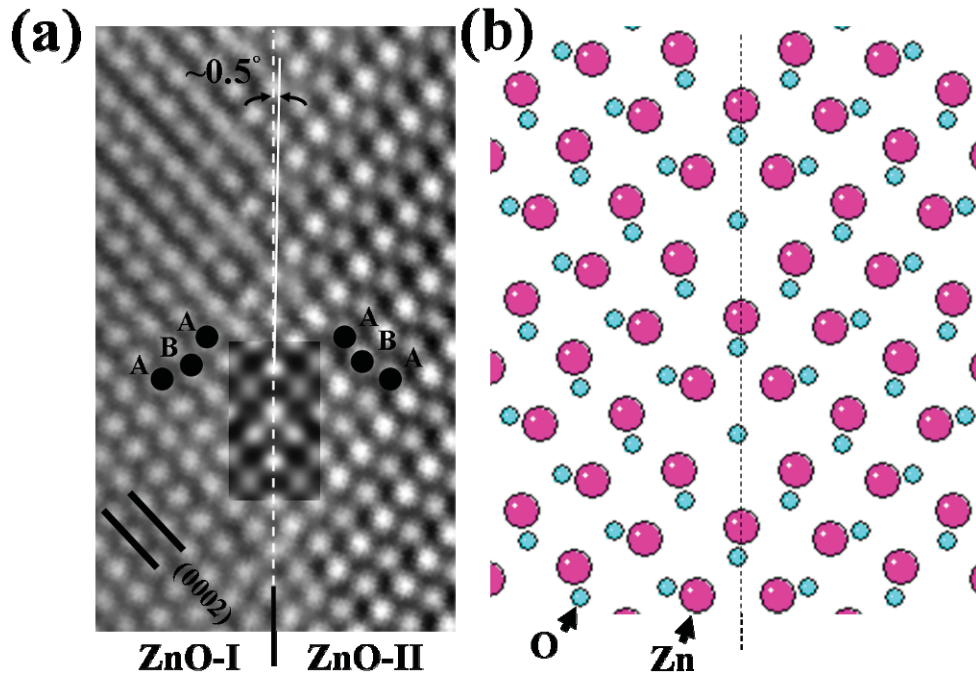


圖 6-13 (a) ZnO 中 r 面雙晶界面高倍 HR PVTEM 影像，嵌入圖為模擬影像。(b) 模擬影像所使用之界面結構原子模型 (模型由 Mac CrystalKitXX 所建構)

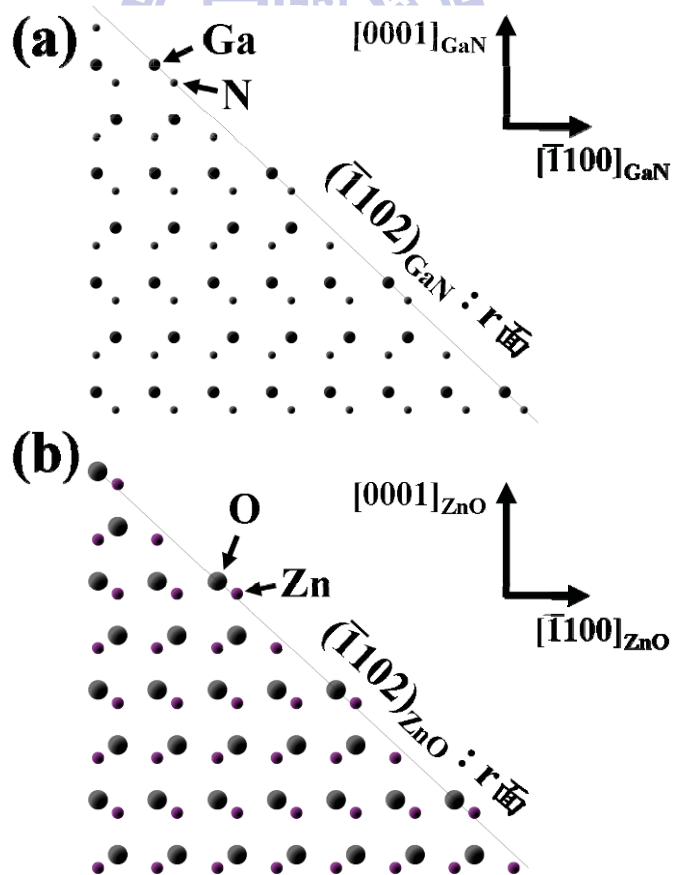


圖 6-14 以 a 面作為投影面，r 面為斷面之 (a) GaN 與 (b) ZnO 結構示意圖 (模型由 CrystalMaker 所建構)

6.4 a 面氧化鋅於(001)鋁酸鏽上之成長型態

透過 PV TEM 的觀察可以建構出 a 面 ZnO 晶區在(001)LAO 上的各種型態，圖 6-15 則為以 LAO 的(001)面與 ZnO 的 $\pm(1\bar{1}20)$ 面作為投影面所建構出的原子模型示意圖。為方便瞭解，在圖中以黑實線描繪定義出 ZnO 晶胞，命名為晶胞 A、B、C、D 與 E。圖中虛線則為晶區界面，圖下方標示各晶胞的相對座標關係，且該模型示意圖皆採用單一原子層投影建構得之。

首先來看晶胞 A 與晶胞 B，兩者具有最簡單之 90° 旋轉關係，兩晶胞之成長方向皆為 $[1\bar{1}20]$ 方向朝上，結合之後容易形成該兩晶胞間虛線所表示的近 45° 界面或 45° 界面。而晶胞 B 與晶胞 C 同樣具有 90° 旋轉關係，可是晶胞 C 對晶胞 B 卻多了反轉之關係，不像晶胞 A 對晶胞 B 只有簡單的 90° 旋轉關係，晶胞界面雖仍為近 45° 界面，但兩者之成長方向互為相反。晶胞 B 朝 $[1\bar{1}20]$ 方向成長，而晶胞 C 則朝 $[\bar{1}\bar{1}20]$ 方向，此種方位關係則如圖 6-10(a) 中 ZnO-I 與 ZnO-II_A 所顯示。

接著來看晶胞 B 與晶胞 D 之關係，兩晶胞呈現 180° 旋轉關係，其之間虛線所代表的便是 IDB。晶胞 B 與晶胞 D 皆朝 $[1\bar{1}20]$ 方向成長。晶胞 D 與晶胞 E 之間具有鏡射關係，此時晶胞 E 會調整晶格與晶胞 D 形成 r 面雙晶結構。晶胞 D 與晶胞 E 之間的虛線則象徵 r 面雙晶界面，晶胞 D 朝 $[1\bar{1}20]$ 方向成長，而晶胞 E 則朝 $[\bar{1}\bar{1}20]$ 方向成膜。該圖示中，晶胞 C 與晶胞 E 具有相同的方位關係，其差別在於，晶胞 E 與晶胞 D 接合後會形成 r 面雙晶結構，此現象則與圖 6-10 中所觀察的結果相同。

最後，由模型中可發現在不斷旋轉與反轉的接合後，發現晶胞 A 與晶胞 C 雖具有平行關係，但卻存在以 m 面鏡射的關係，此鏡射行為與 IDB 不同，由此研判當晶胞 A 與晶胞 C 的接合極可能對應到 SMB 面缺陷。此平面缺陷將在下一章於非極性 ZnO 磊晶膜中進行探討。

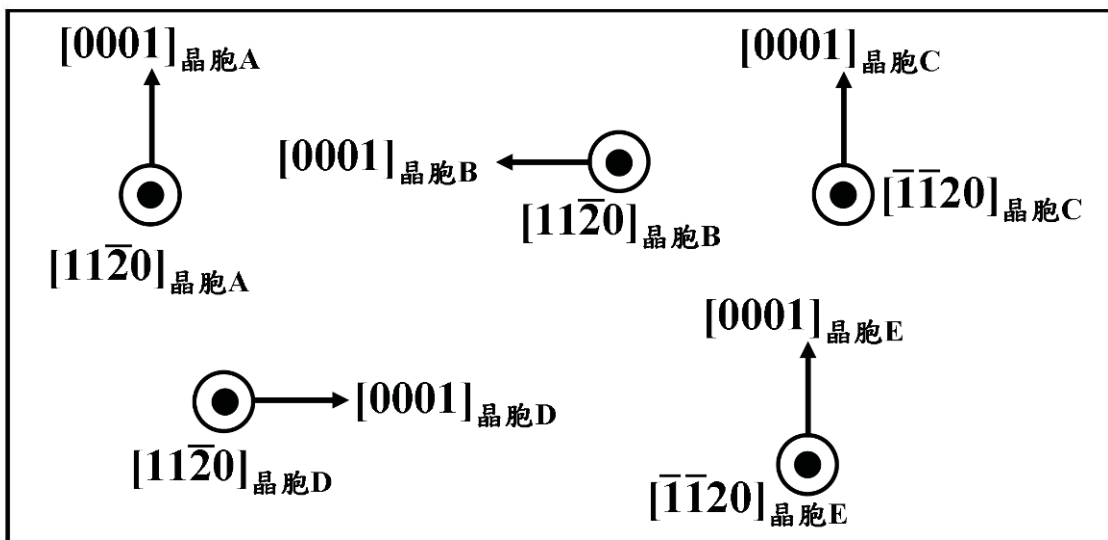
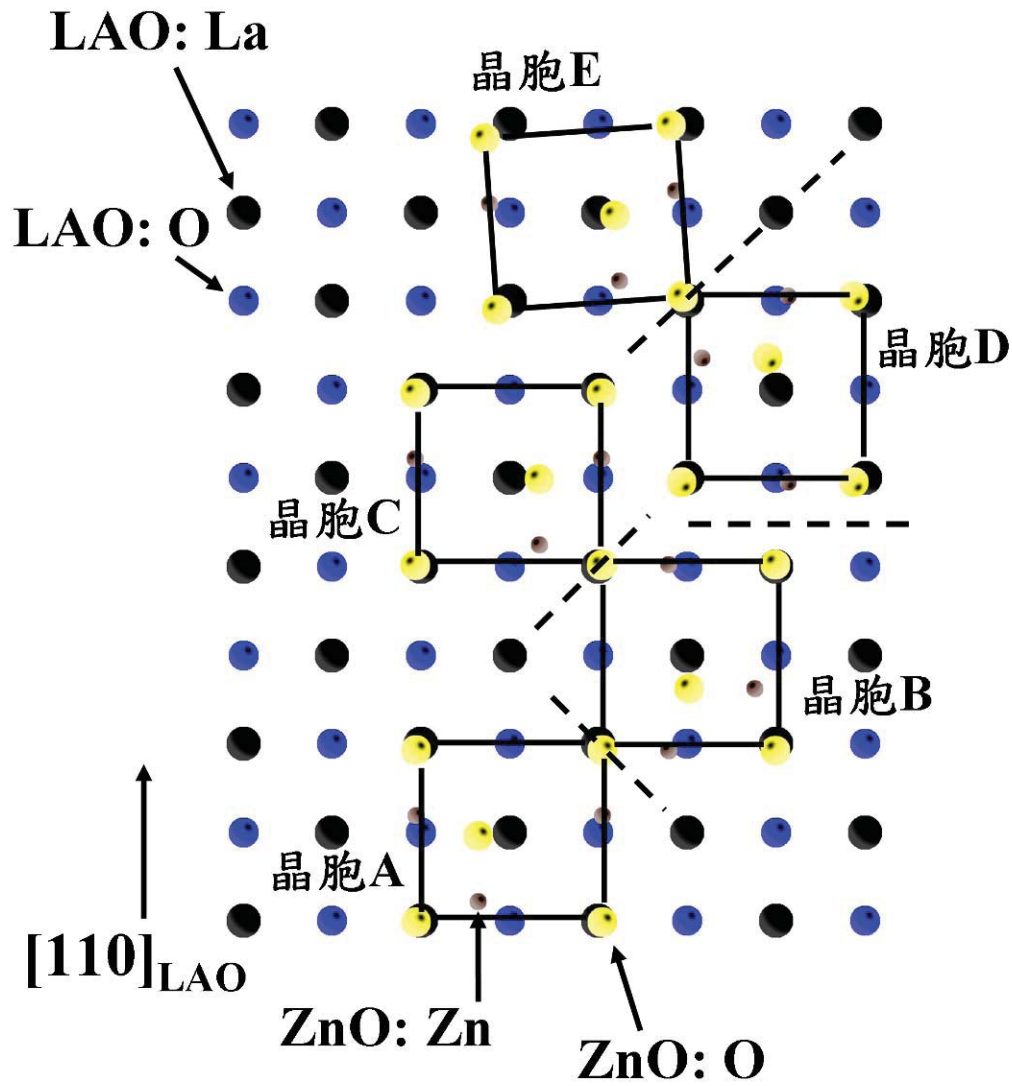


圖 6-15 於(001)LAO 上 a 面 ZnO 個晶體方位與其界面型態之結構示意圖
(原子模型為由 CrystalMaker 所建構)

参考文献

- [6.1] Y. Yan and M. M. Al-Jassim, “*Inversion domain boundaries in ZnO: First-principles total-energy calculations*” *Phys. Rev. B* **69** (2004) 085204
- [6.2] A. Béré and A. Serra, “*Atomic structures of twin boundaries in GaN*” *Phys. Rev. B* **68** (2003) 033305
- [6.3] Y. Ding and Z. L. Wang, “*Structures of planar defects in ZnO nanobelts and nanowires*” *Micron* **40** (2009) 335

