

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

在第五章中，根據 SAD 圖形已確定在(112)以及(114)LAO 基板上所得之非極性 ZnO 薄膜為單晶磊晶膜。本章將對非極性 ZnO 磊晶薄膜之界面行為以及內部缺陷行為進行整合性的探討。在分析上，則針對非極性 ZnO 三個互相垂直的軸向進行觀察，進而建構出磊晶薄膜之顯微結構於三度空間上的特徵與形貌。

7.1 非極性氧化鋅磊晶與鋁酸鋁之界面行為

在第二章中已有提過，磊晶薄膜與其單晶基板間的晶格錯配是難以去除的一大問題，而由於兩種材料的晶格不匹配，界面中 MDs 是必然形成的產物。在本節中則分別探討非極性 ZnO 磊晶薄膜與(112)以及(114)LAO 基板的間界面行為與缺陷情形。

7.1.1 m 面氧化鋅與(112)面鋁酸鋁之界面行為

在第五章中已明確瞭解到，生長於(112)LAO 單晶基板上之 m 面 ZnO 在沿著 $[0001]_{\text{ZnO}}$ 方向具有 2.89% 的晶格不匹配度。而在沿著 $[\bar{1}210]_{\text{ZnO}}$ 方向，晶格不匹配度為 1.04%。根據第二章中的公式， $D = d/\delta$ ，可以計算得到沿著上述兩種方向上 MD 的平均間距理論值，在此 d 為界面接合的週期長度。在沿 $[\bar{1}210]_{\text{ZnO}}$ 方向約每 62 nm ($6.498 \text{ \AA}/0.0104$) 會出現一個 MD，在 $[0001]_{\text{ZnO}}$ 沿著方向則平均約 9 nm ($2.603 \text{ \AA}/0.0289$) 會出現一個 MD。

圖 7-1(a)為在區軸 $[0001]_{\text{ZnO}}$ 下所拍攝之 ZnO 與 LAO 界面 HR XTEM 影像，圖中虛線標示出界面位置。圖 7-1(b)為圖 7-1(a)中界面區域相對應之 FFT 圖形，分析後如圖中所標示。圖 7-1(c)為圈選 FFT 圖形中 LAO 之 $\pm(001)$ 晶面與 ZnO 之 $\pm(1\bar{1}00)$ 晶面的訊號轉換所得之 IFFT 影像，影像中可看出 LAO 中一條(001)晶面的晶格條紋會對應銜接至 ZnO 薄膜兩條 $(1\bar{1}00)$ 晶面的晶格條紋。在圖中左方箭頭所指處則為一條 LAO 的(001)晶面晶格條紋對應銜接 ZnO 中三條 $(1\bar{1}00)$ 晶面的晶格條紋，對此一多出的半平面，可視為 MD。然而在沿水平方向平均每 62 nm，晶格條紋才會出現一次一對三的關係，由於此

觀察範圍不足，因此並未看到第二個多出的半平面。

圖 7-2 為由 Mac CrystalKitXX 軟體建構出並匯入 MacTempasX 軟體之 m 面 ZnO 與 (112)LAO 界面橫截面接合結構模型，兩晶體之座標關係則如圖中所標示。該模型之投影方向為平行 ZnO 的 c 軸，在 LAO 部份，LAO 的(112)面為由 La，Al 與 O 原子組成，由於投影之關係 O 原子被 La 原子遮住，該面之平面結構可參考圖 5-7。ZnO 部份，O 則與 Zn 原子重疊，其晶體結構可參考圖 3-3。由其模型可看出 ZnO 與 LAO 匹配程度非常接近，圖中 ZnO 部份中黑線所圍成之六邊形為 ZnO 單位晶胞，由模型中界面可看出 m 面底邊兩端可匹配接合 LAO 表面之 La 與 Al 之間距。由該模型可看出， $(1\bar{1}00)_{\text{ZnO}}$ 平面與 $(001)_{\text{LAO}}$ 平面接合關係呈現 2:1 的對應行為，其關係如同圖 7-1 中所見到。圖 7-3(a) 與 (b) 為不同區域下實際拍攝之 HR XTEM 影像。圖 7-3(a) 與 (b) 左方嵌入圖則為以圖 7-2 中模型所得之模擬 HR XTEM 影像，模擬所設定之厚度為 5 nm，離焦距離為 -58 nm。比對模擬影像與實際影像界面附近的晶格影像特徵後可發現，兩者影像中 LAO 的(001)面晶格條紋在延伸至界面處會出現類似分岔的現象。圖 7-2 中黑色橫虛線所標定異質界面位置可對應到圖 7-3(a) 與 (b) 中白色橫虛線之位置，由模擬之結果可知 m 面 ZnO 與 (112)LAO 界面結構大至上接近圖 7-2 中之原子模型。

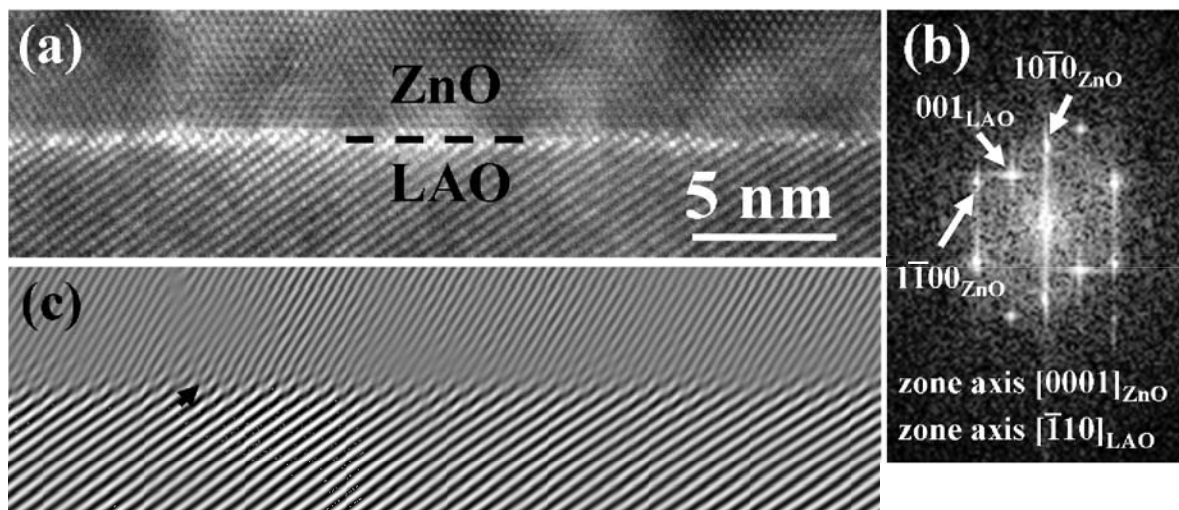


圖 7-1 (a) 在區軸 $[0001]_{\text{ZnO}}$ 下拍攝所得之 m 面 ZnO 與 (112)LAO 界面 HR XTEM 影像，(b) 為圖 (a) 中界面處轉換所得之 FFT 圖形，(c) 為選擇圖 (b) 中 $\pm(1\bar{1}00)_{\text{ZnO}}$ 與 $\pm(001)_{\text{LAO}}$ 晶面之繞射訊號所獲得之 IFFT 影像

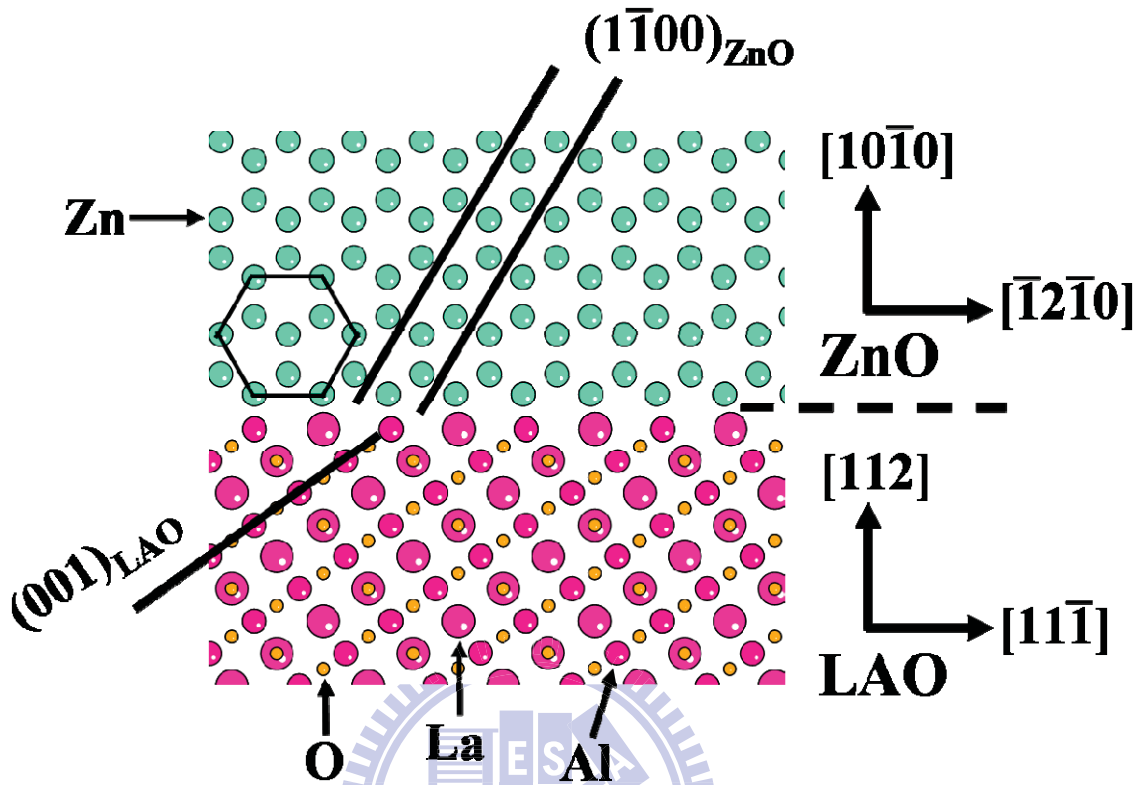


圖 7-2 m 面 ZnO 與 (112) LAO 界面原子排列結構示意圖，投影面為 ZnO 之 c 面
(界面結構原子模型為由 Mac CrystalKitXX 所建構)

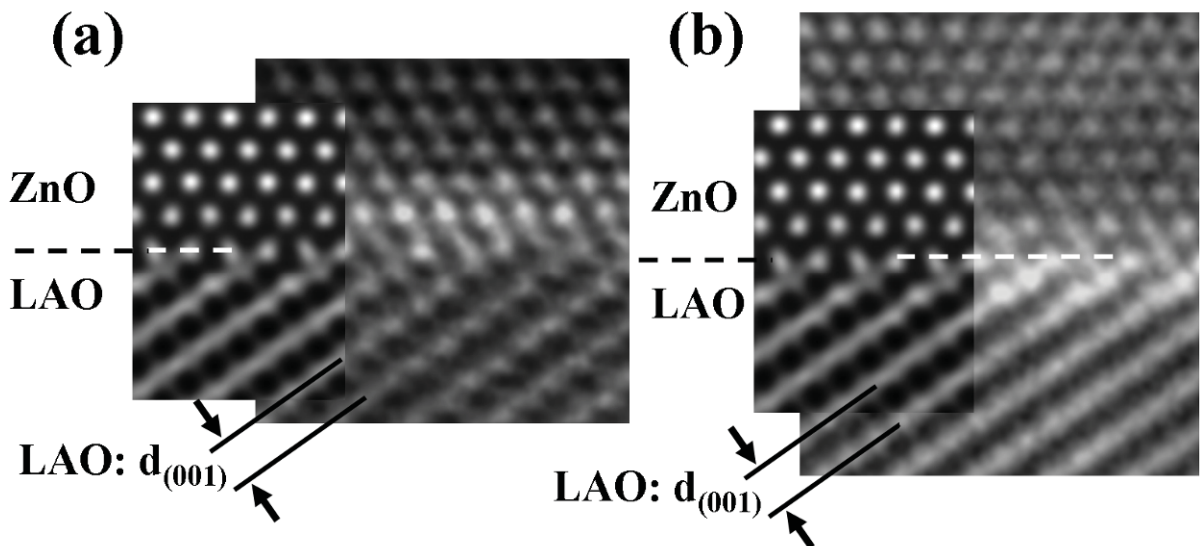


圖 7-3(a)與(b)實際拍攝所得之 HR XTEM 影像，左方嵌入圖為模擬影像

圖 7-4(a)則為在區軸 $[\bar{1}2\bar{1}0]_{\text{ZnO}}$ 下所得之 ZnO 與 LAO 界面 HR XTEM 影像，圖中虛線為標示界面位置。圖 7-4(a)轉換所得之 FFT 圖形則如圖 7-4(b)所示，經定義後如圖中所標示。在選擇 $\pm(0002)_{\text{ZnO}}$ 與 $\pm(1\bar{1}0)_{\text{LAO}}$ 晶面之訊號所呈現的 IFFT 影像如圖 7-4(c)所顯示。圖 7-4(c)中箭頭指向三處多出半平面的位置，經量測計算後，中間 MD 與左右 MD 的間距分別為 9.62 nm 與 8.32 nm，其平均值為 8.97 nm，該實驗值極為接近理論值的 9 nm。圖 7-5(a)同樣為在區軸 $[\bar{1}2\bar{1}0]_{\text{ZnO}}$ 下所得之 ZnO 與 LAO 界面 HR XTEM 影像，圖中方框處可看出具有一個 BSF。圖 7-5(b)為圈選 $\pm(0002)_{\text{ZnO}}$ 與 $\pm(1\bar{1}0)_{\text{LAO}}$ 晶面之訊號所呈現的 IFFT 影像，圖中兩個圓圈所圍之處為多餘半平面位置，其對應至 7-5(a)中同樣由圓圈所圈選的位置，其量測所得之間距為 12.74 nm。圖 7-5(b)中方框則相同對應至圖 7-5(a)中方框處，然而在 IFFT 中兩個 MD 之間並未發現任何錯位與多餘半平面。圖 7-5(a)中 BSF 位置可對應至圖 7-5(b)，量測出 MD 分別在該 BSF 左方 4.68 nm 與右方 8.06 nm 處。圖 7-5(c)為圈選 $\pm(10\bar{1}0)_{\text{ZnO}}$ 晶面之訊號所得之 IFFT 影像，圖中則可看出 $(10\bar{1}0)_{\text{ZnO}}$ 晶面條紋在方框中並未水平整齊排列，反呈現向上偏折彎曲的情形，顯然該彎曲的結果是由於 BSF 的 $1/3[10\bar{1}0]$ 分量所造成。圖 7-5(a)中方框處放大之影像如圖 7-6 所示，虛線為 ZnO 與 LAO 之界面，從圖中可看見該界面平整，且 $(0002)_{\text{ZnO}}$ 與 $(\bar{1}10)_{\text{LAO}}$ 晶面銜接完美。在 ZnO 部份，黑色圓點標示出 ZnO 結構中 ABAB 堆疊順序，其中可明顯發現該堆疊方式出現改變，形成 ABABCBC，更加確定其中包含一個 BSF。

BSF 具有 $1/6[20\bar{2}3]$ 的位移向量，可分解為 $1/3[10\bar{1}0]$ 與 $1/2[0001]$ 。在 m 面 ZnO 與 $(112)\text{LAO}$ 間的異質界面，MD 的產生主要為鬆弛平行界面的應變，因此 MD 的位移必具有一水平分量。以圖 7-5 而言，MDs 必然會存在一分量平行於 ZnO 的 c 軸，而 BSF 在沿 ZnO 之 c 軸方向與前後基面的位移差同時也具有此一類分量。再加上 BSF 與基面之間距和一般基面與基面間距相同，因此在圖 7-5(b)的方框中並未出現任何晶格條紋錯位的現象。同時再根據圖 7-5(b)的結果，BSF 的出現使得兩 MD 之間的距離明顯拉長。由此研判，BSF 於異質磊晶界面產生時也許伴隨著一定程度的應變鬆弛。

圖 7-7 顯示投影面為 ZnO 之 a 面($\bar{1}2\bar{1}0)_{\text{ZnO}}$ 所建構出的 m 面 ZnO 與 $(112)\text{LAO}$ 界面結構，其模型觀察方向與圖 7-2 之模型相差 90° ，LAO 之 (112) 界面同樣為由 La, Al

與 O 所構成，兩晶體之座標關係則如圖中所標示。由該模型可看出由 Zn 所構成的 $(0002)_{\text{ZnO}}$ 晶面對應到 La 與 Al 所構成的 $(1\bar{1}0)_{\text{LAO}}$ 晶面呈現出 1:1 的關係銜接，黑色橫虛線為界面位置。由於在沿 ZnO 的 c 軸晶格錯配量較大，為了與模擬的 HR XTEM 影像作比對，此部份實際影像的挑選皆盡量遠離具有 MD 之區域，以避免出現晶格彎曲過於明顯的部份。圖 7-8(a) 為實際拍攝所得之 HR XTEM 影像，右方嵌入圖則為以圖 7-7 中模型進行模擬所得之 HR XTEM 影像，模擬厚度為 5 nm，離焦距離則為 -28 nm。圖 7-8(b) 同樣為實際拍攝所得之 HR XTEM 影像(與圖 7-8(a) 為不同區域下所拍攝)，右方嵌入圖為模擬所得之 HR XTEM 影像，模擬厚度為 5 nm，離焦距離則為 -30 nm。比較圖 7-8 之模擬影像與實際影像再對照圖 7-7 之模型，可定出異質界面之位置，如圖 7-8 中白色橫虛線所標定。比較模擬影像與實際影像的特徵，可看出兩者影像中晶格點排列的相對位置接近。模擬影像結果也顯示出，在離焦距離為 -30 nm 附近，可得到接近的影像特徵。

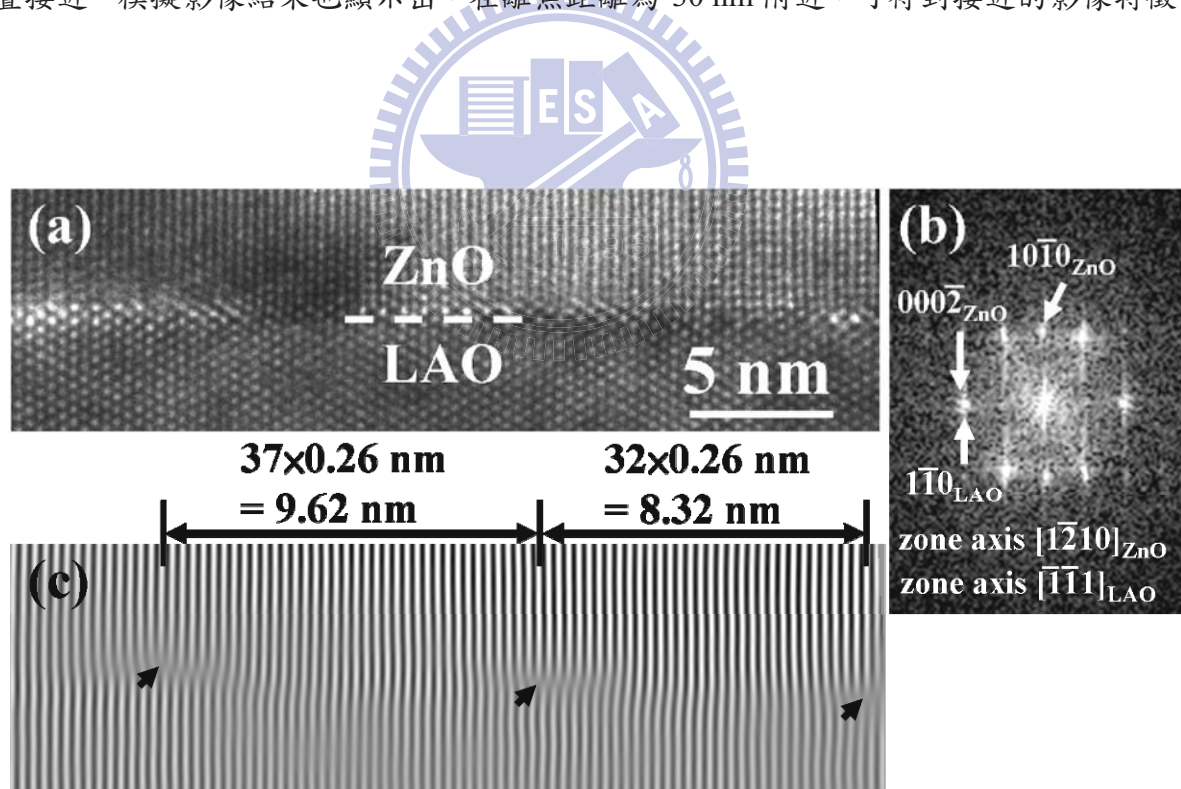


圖 7-4 (a) 在區軸 $[1\bar{2}10]_{\text{ZnO}}$ 下拍攝所得之 m 面 ZnO 與 $(112)_{\text{LAO}}$ 界面 HR XTEM 影像，(b) 為圖 (a) 中界面處轉換所得之 FFT 圖形，(c) 為選擇圖 (b) 中 $\pm(1\bar{1}0)_{\text{LAO}}$ 與 $\pm(0002)_{\text{ZnO}}$ 晶面之繞射訊號所獲得之 IFFT 影像

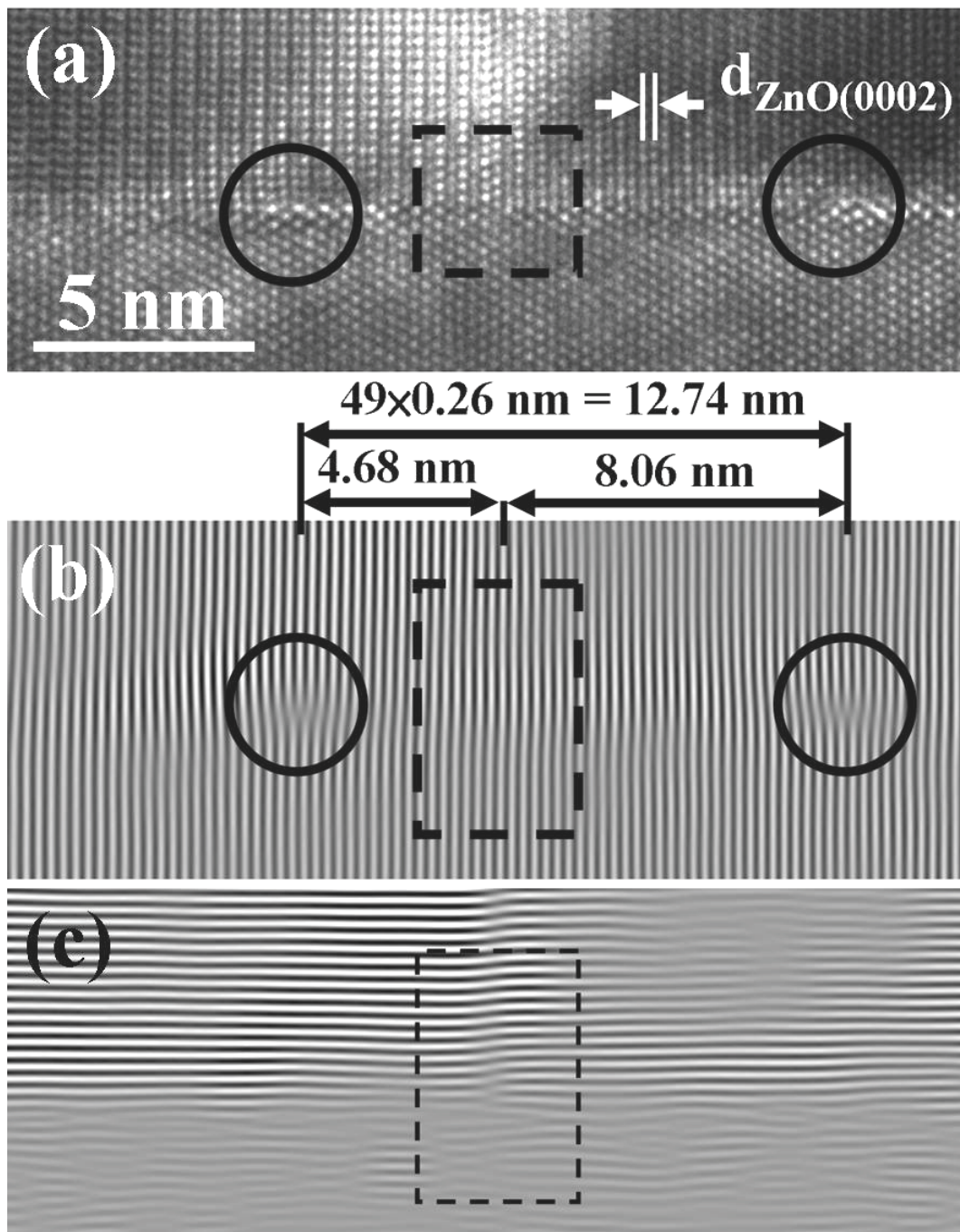


圖 7-5 (a)在區軸 $[\bar{1}210]_{\text{ZnO}}$ 下拍攝所得之 m 面 ZnO 與 $(112)_{\text{LAO}}$ 界面 HR XTEM 影像，(b)為選擇圖(a)中界面轉換之 FFT 圖形中 $\pm(1\bar{1}0)_{\text{LAO}}$ 與 $\pm(0002)_{\text{ZnO}}$ 晶面之繞射訊號所獲得之 IFFT 影像，(c)在只圈選 $\pm(10\bar{1}0)_{\text{ZnO}}$ 晶面訊號所獲得之 IFFT 影像

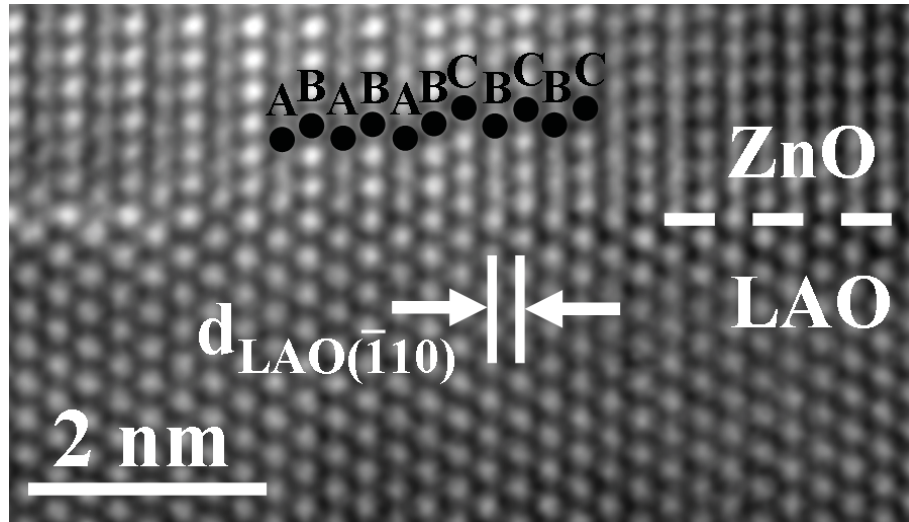


圖 7-6 放大圖 7-5(a)中方框區域之 HR XTEM 影像

圖 7-9 則為以另一種方式所構成的界面模型，圖 7-9 之界面與圖 7-7 之界面之差異為在垂直界面方向上有著向上移動 $1/3[10\bar{1}0]_{\text{ZnO}}$ 的位移量，其對應位置可比較圖 7-7 與圖 7-9 中 ZnO 底部黑色橫細鏈線所標明之位置，至於在水平方向的移動則為 $1/2[0001]_{\text{ZnO}}$ 的位移量，此兩向量的總和恰好為一個 BSF 的位移向量。雖然兩者界面接合方式有所差異，但圖 7-7 與圖 7-9 皆以 ZnO 的 Zn 對應 LAO 的 O，而 ZnO 的 O 皆對應至 LAO 的 La 或 Al。圖 7-10 為以圖 7-9 模型進行計算所得之 HR XTEM 模擬影像比對實際拍攝所得之 HR XTEM 影像，該模擬所設定之厚度為 5 nm，離焦距離為 -30 nm，實際拍攝所得影像的區域為圖 7-5(a)中 BSF 右方部份之區域。比較圖 7-8 與圖 7-10 可發現由兩組不同界面結構模型所得之模擬影像結果相當接近，且與模擬比對之實際影像也無太顯著之差異。顯然兩種接合結構皆可能存在於 m 面 ZnO 生長於(112)LAO 上之異質界面。

由以上兩組界面結構模擬所得之結果可以解釋圖 7-6 所看到的現象。圖 7-11 為在 ZnO 部份具有一 BSF 與(112)LAO 進行接合之結構示意圖，圖上方之 ABABCAB 之標示指出 BSF 之位置。圖中黑色實線所繪之 L 型圍出 BSF 之邊界，在 BSF 左方之界面行為則如圖 7-7 所示，BSF 右方之界面行為則接近圖 7-9 中之界面結構。根據模擬影像之結果顯示，該界面結構的改變對於 HR XTEM 影像上的差異並不明顯。由此可瞭解到為何圖 7-5 與 7-6 中具有 BSF 之區域的實際界面 HR XTEM 影像仍然非常平整，並無明顯的

改變。而在實際異質界面的延伸上，BSFs 可能會隨機出現，因此上述兩種界面結構應該會交替出現。而由於兩者結構的模擬影像並無太明顯的差異，圖 7-7 也有可能是 BSF 出現後的界面結構行為。

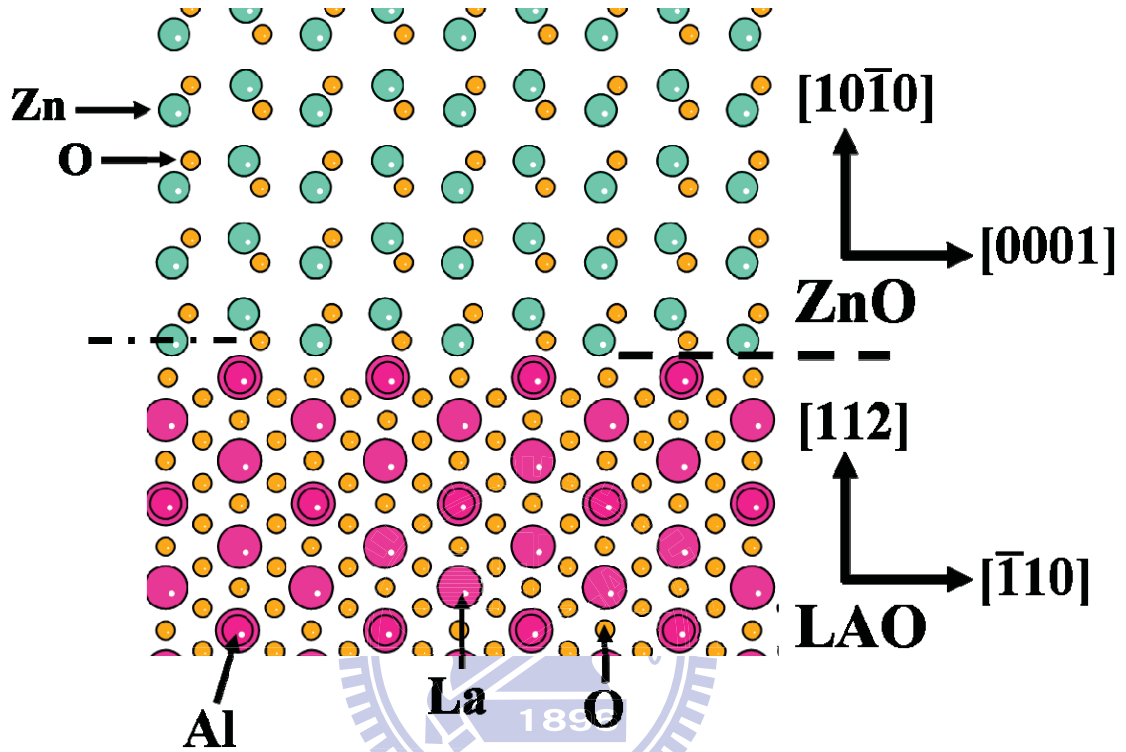


圖 7-7 m 面 ZnO 與 (112) LAO 界面原子排列結構示意圖，投影面為 ZnO 之 a 面
(界面結構原子模型為由 Mac CrystalKitXX 所建構)

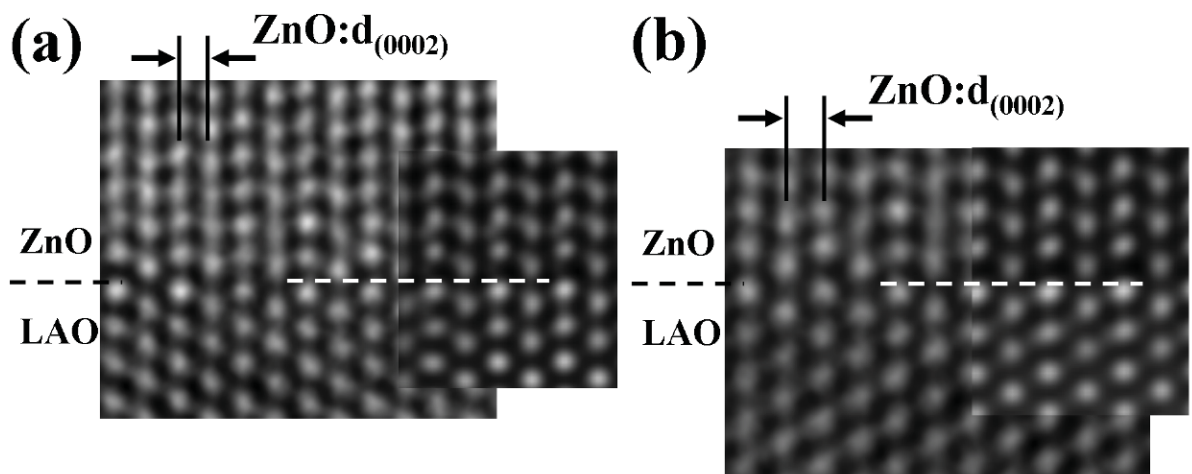


圖 7-8(a)與(b)為區軸 $[1\bar{2}10]_{\text{ZnO}}$ 下在實際拍攝所得之 HR XTEM 影像，右方嵌入圖為模擬影像
(模擬所使用之結構如圖 7-7)

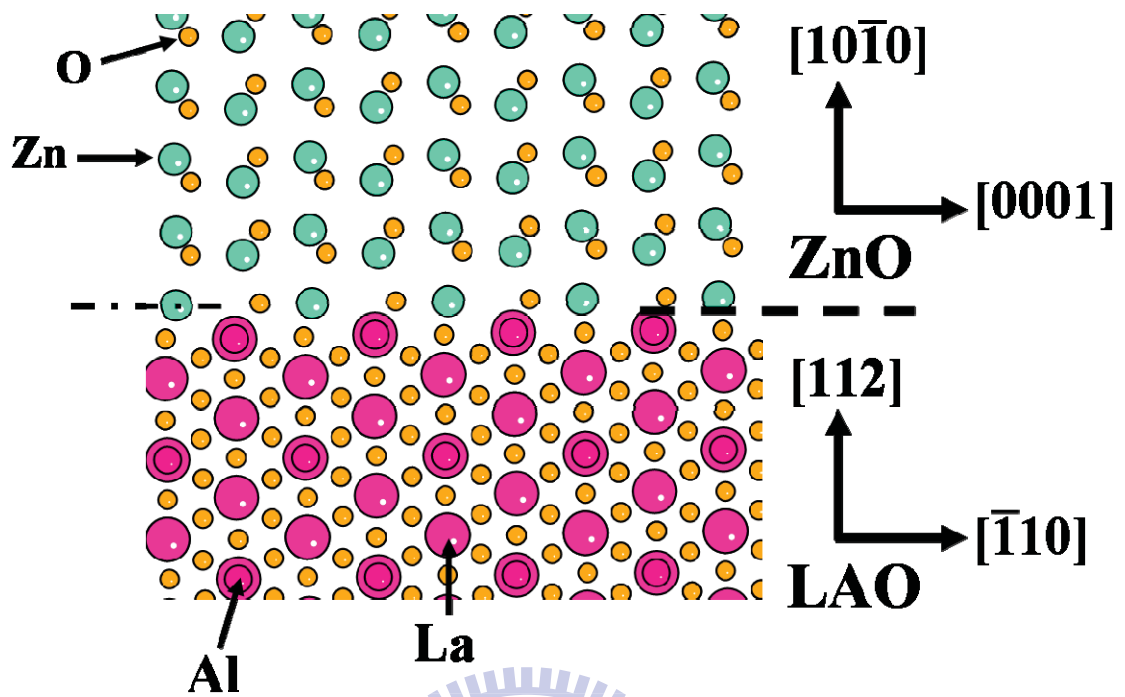


圖 7-9 m 面 ZnO 與(112)LAO 界面原子排列結構示意圖，投影面為 ZnO 之 a 面
(界面結構原子模型為由 Mac CrystalKitXX 所建構)

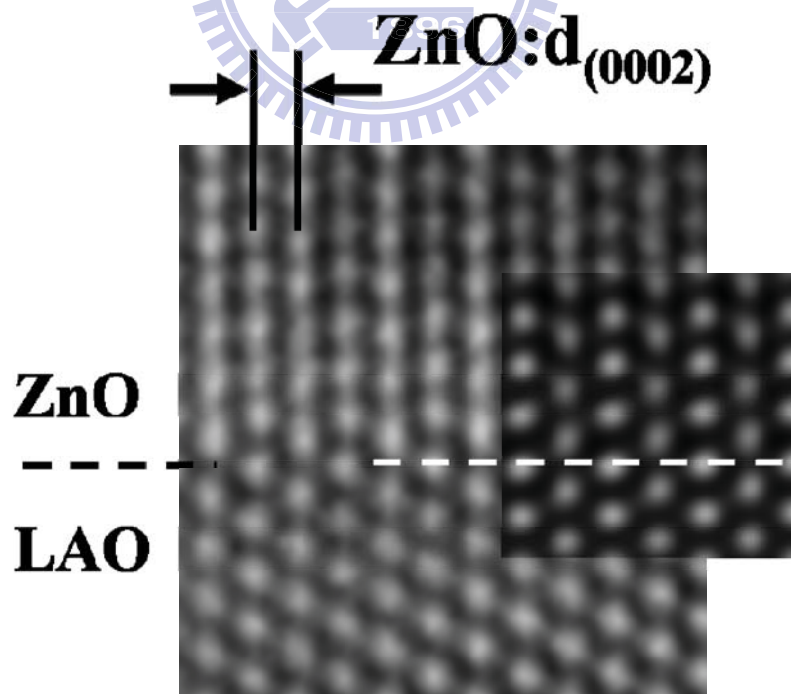


圖 7-10 在區軸 $[\bar{1}210]_{\text{ZnO}}$ 下在實際拍攝所得之 HR XTEM 影像，右方嵌入圖為模擬影像
(模擬所使用之結構為圖 7-9)

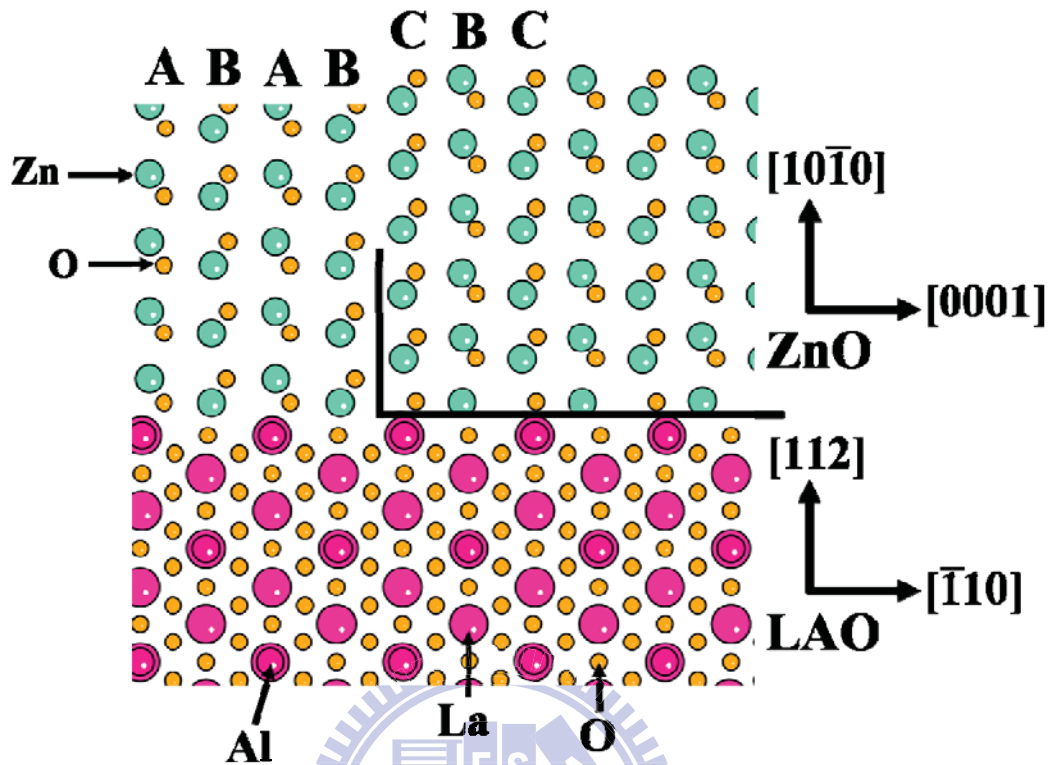


圖 7-11 m 面 ZnO 與(112)LAO 界面包含一 BSF 之原子排列結構示意圖，投影面為 ZnO 之 a 面

7.1.2 (1340)面氧化鋅與(114)面鋁酸銲之界面行為

生長於(114)LAO 單晶基板之上(1340)面 ZnO 在垂直 $[0001]_{\text{ZnO}}$ 方向(或平行 $[22\bar{1}]_{\text{LAO}}$)之晶格不匹配度為 2.98%，而在平行 $[0001]_{\text{ZnO}}$ 方向(或平行 $[\bar{1}10]_{\text{LAO}}$)的晶格不匹配度為 2.89%。垂直 $[0001]_{\text{ZnO}}$ 方向 MDs 之平均間距計算如下：

$$\text{界面單位週期長度: } d_{(1\bar{1}00)} / \cos 16.064^\circ = (3.249 \text{ \AA} \times \cos 30^\circ) / \cos 16.064^\circ = 2.928 \text{ \AA}$$

$$D = d / \delta = 2.928 \text{ \AA} / 0.0298 = 98.26 \text{ \AA} = 9.826 \text{ nm}$$

而在沿 $[0001]_{\text{ZnO}}$ 方向上 MDs 之平均間距則與生長在(112)LAO 上之 m 面 ZnO 相同，該間距為約 9 nm。

圖 7-12(a)為在區軸 $[0001]_{\text{ZnO}}$ 下所拍攝之 ZnO 與 LAO 界面 HR XTEM 影像，圖中虛線為界面處，斜實線代表 LAO 的(001)面，兩者夾角為 19.471° 。圖 7-12(b)為圖 7-12(a)所轉換之 FFT 圖形。在選取 $\pm(110)_{\text{LAO}}$ 與 $\pm(\bar{1}100)_{\text{ZnO}}$ 晶面訊號轉換所得之 IFFT 影像如圖

7-12(c)所顯示。由 IFFT 中晶格條紋界面的接合可看出其中具有兩個多出的半平面，如圓圈所圈之處，量測後得知兩者間距為 10.452 nm。由此距離之幾何關係可計算出在界面上兩個 MD 之距離約為 11.086 nm ($10.452/\cos 19.471^\circ$)。該實驗值略大於 9.826 nm 的理論值，但由於此範圍內只能觀察到兩個 MD，因此主要是因為取樣數目不足，難以準確計算出實際上 MD 的平均間距。

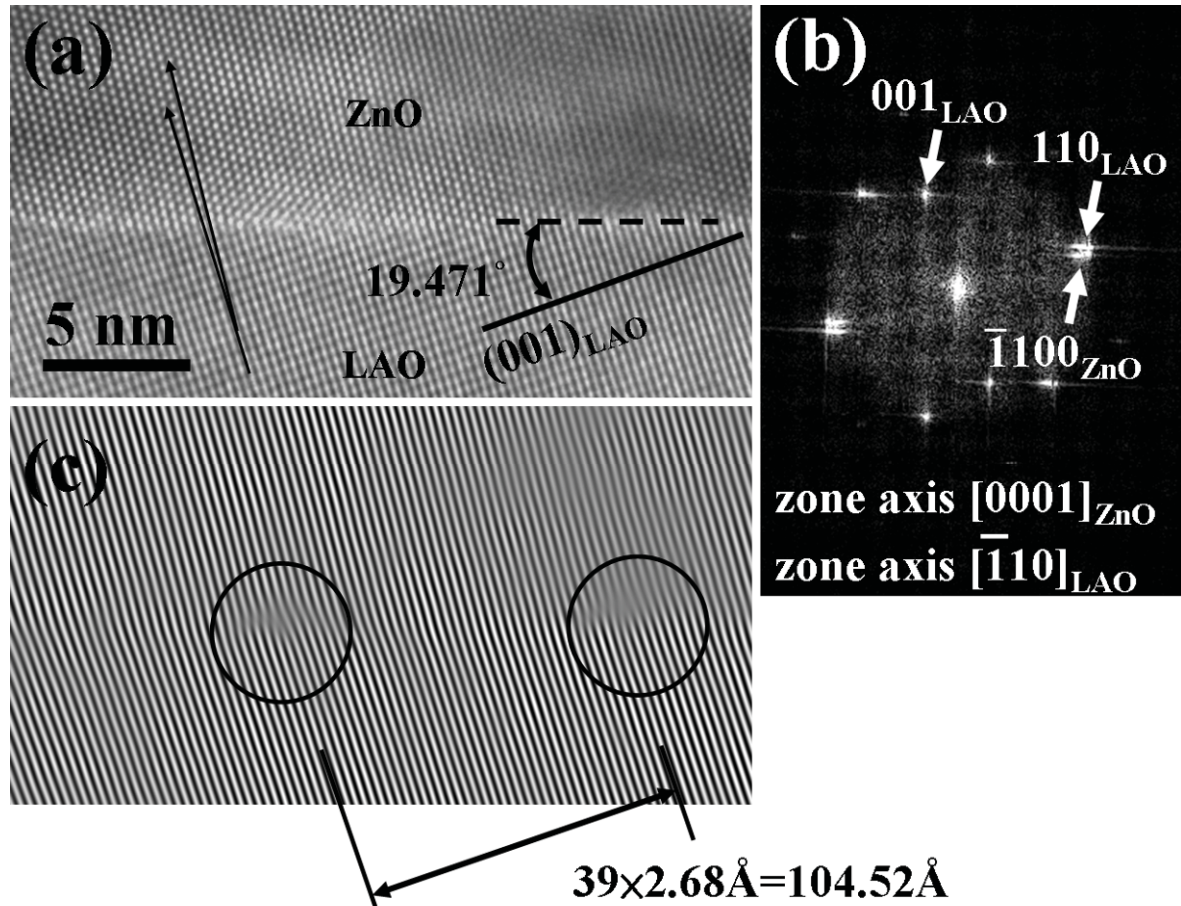


圖 7-12 (a)在區軸 $[0001]_{\text{ZnO}}$ 下拍攝所得之 $(1\bar{3}\bar{4}0)$ 面 ZnO 與 $(11\bar{4})$ LAO 界面 HR XTEM 影像，(b)為圖(a)中界面處轉換所得之 FFT 圖形，(c)為選擇圖(b)中 $\pm(\bar{1}100)_{\text{ZnO}}$ 與 $\pm(110)_{\text{LAO}}$ 晶面之繞射訊號所獲得之 IFFT 影像

圖 7-13 則為由 Mac CrystalKitXX 軟體建構出並匯入 MacTempasX 軟體之 $(1\bar{3}\bar{4}0)$ 面 ZnO 與 $(11\bar{4})$ LAO 界面原子排列關係模型，兩晶體座標之關係如圖中所標示，此結構在建立時，ZnO 的 $(1\bar{3}\bar{4}0)$ 面向左傾斜 0.35° 。該圖之投影面為 ZnO 之 c 面與 LAO 的 $(\bar{1}10)$ 面，圖中橫細鏈線代表 ZnO 與 LAO 的界面，黑色六邊形繪出一個 ZnO 的單位晶胞。在

LAO 部份兩個 La 原子(如黑點所標示)之距離為 11.373 Å(可對照圖 5-13)，而在 ZnO 部份，界面處緊靠在(001)_{LAO} 延伸出的 La 原子側邊之兩個 O 原子(如實線圓所圍)之距離為 11.712 Å。由圖中可看出，有別於在 a 面與 m 面 ZnO 在(001)與(112)LAO 上的關係中可以找到垂直與平行的對稱關係，在(1340)面與(114)LAO 的系統中，LAO 的[001]方向與 ZnO 的[1120]方向具有約 3.4°的偏折，如圖中斜虛線箭頭所示。該現象同樣可在圖 7-12 中的 HR XTEM 影像與 IFFT 影像看出，其 ZnO 與 LAO 的晶格條紋並非平行延伸。

根據圖 7-13 的結構，可以比較生長在(114)LAO 與(001)LAO 上非極性 ZnO 薄膜最終呈現的晶體方位，在(001)LAO 上的 a 面 ZnO 雖呈現兩互相垂直的晶區，但 ZnO 之 a 面與 LAO 的(001)面為平行關係，然而在(1340)面 ZnO 與(114)LAO 的關係中，ZnO 的 a 面與 LAO 的(001)面卻出現約 3.4°的傾斜角度。主要的差別在於(001)LAO 基板表面是一個完整單純的(001)面，而在(114)LAO 的表面，(001)面卻以階梯式的方式呈現，如圖 7-13 中界面處黑色點線所描繪，且(001)面平台的裸露長度有限，以至於在晶格不匹配度的附加狀況下，在磊晶成長初期，經過調和後 ZnO 的 a 面並非完全平行 LAO 的(001)面。圖 7-14 為實際拍攝之 HR TEM 影像，左方嵌入圖為以圖 7-13 中結構模擬所得之影像，模擬時所設定的厚度為 5 nm，離焦距離為-56 nm。比對實際影像與模擬影像的特徵後，界面的晶格週期可以標示出如圖中白色實線所圍成的四邊形，該四邊形可對應至圖 7-13 中結構界面處黑色實線所圍成的四邊形。圖 7-15 為另一個區域所實際拍攝之 HR TEM 影像，左方嵌入之模擬影像條件為，厚度 4 nm，離焦距離為-56 nm。比對實際影像與模擬影像的特徵後，可於不同區域同樣劃出白色四邊形的晶格週期，該四邊形可對應至圖 7-13 中黑色點線所圍成的四邊形，而圖中兩條非平行的白色虛線可對應到圖 7-13 中的黑色虛線。

圖 7-16 則為另一種界面結構，黑色六邊形同樣為一個 ZnO 的單位晶胞，該界面結構接法與圖 7-13 的差異為 ZnO 在水平方向橫移 $1/3[\bar{1}100]$ ，其橫移方向相對於 LAO 而言移動了一個 (110)_{LAO} 的平面間距。在厚度設定於 4 nm，離焦距離為-56 nm 下，圖 7-16 中結構所得之模擬 HR TEM 影像可與圖 7-17 中實際拍攝之影像比較。圖 7-18 中與實際影像比對的模擬影像所設定之厚度為 5 nm，離焦距離為-54 nm。圖 7-17 與圖 7-18 中同

樣可畫出白色四邊形結構的界面晶格週期，其四邊形可對照至圖 7-16 中黑色實線所圍成的四邊形。而圖 7-17 與圖 7-18 中兩條非平行的白色虛線則對應至圖 7-16 中標示 LAO 的 $[001]$ 方向與 ZnO 的 $[11\bar{2}0]$ 方向的黑色斜虛線。

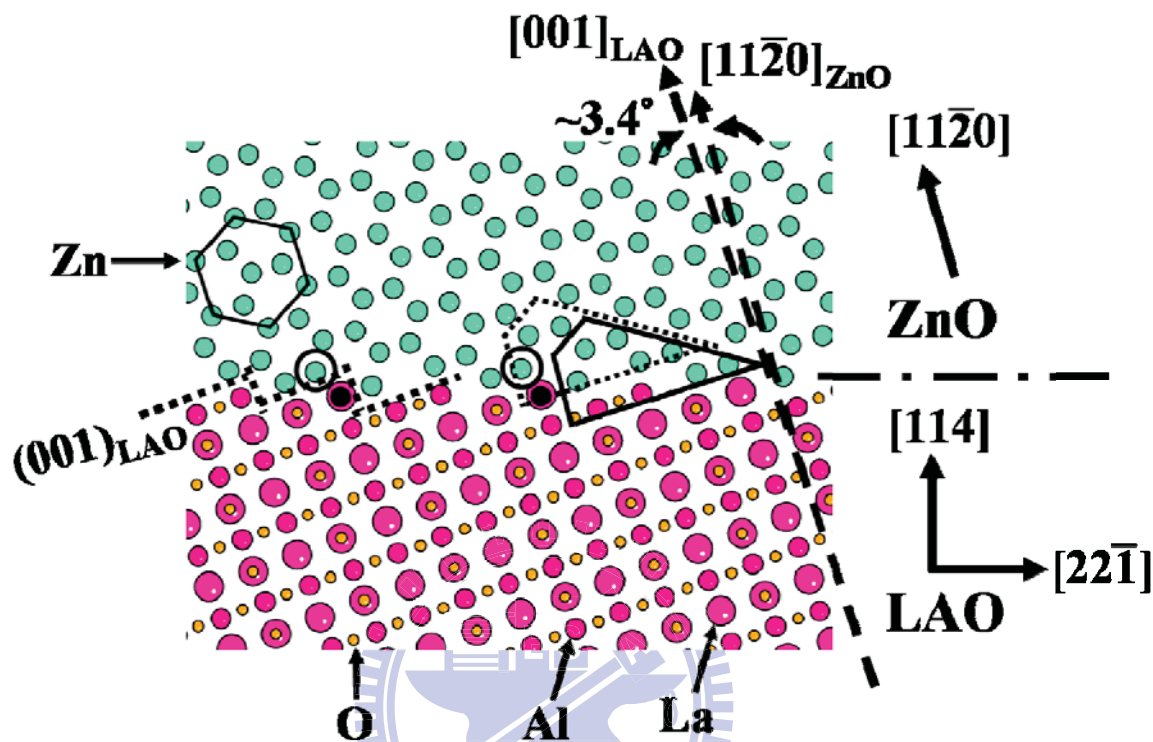


圖 7-13 $(1\bar{3}40)$ 面 ZnO 與 (114) LAO 界面原子排列結構示意圖，投影面為 ZnO 之 c 面
(界面結構原子模型為由 Mac CrystalKitXX 所建構)

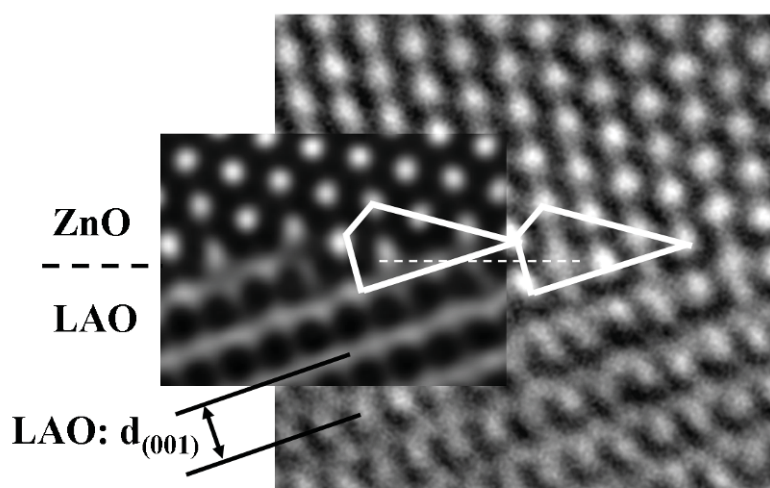


圖 7-14 在區軸 $[0001]_{\text{ZnO}}$ 下在實際拍攝所得之 HR XTEM 影像，左方嵌入圖為模擬影像
(模擬所使用之結構為圖 7-13)

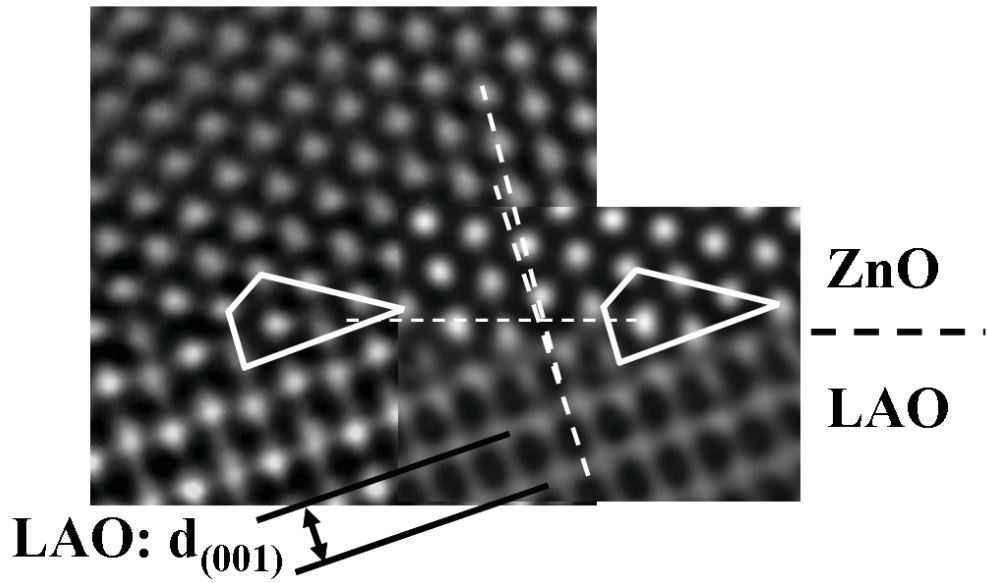


圖 7-15 在區軸 $[0001]_{\text{ZnO}}$ 下在實際拍攝所得之 HR XTEM 影像，右方嵌入圖為模擬影像
(模擬所使用之結構為圖 7-13，用於比對之實際拍攝影像與圖 7-14 不同)

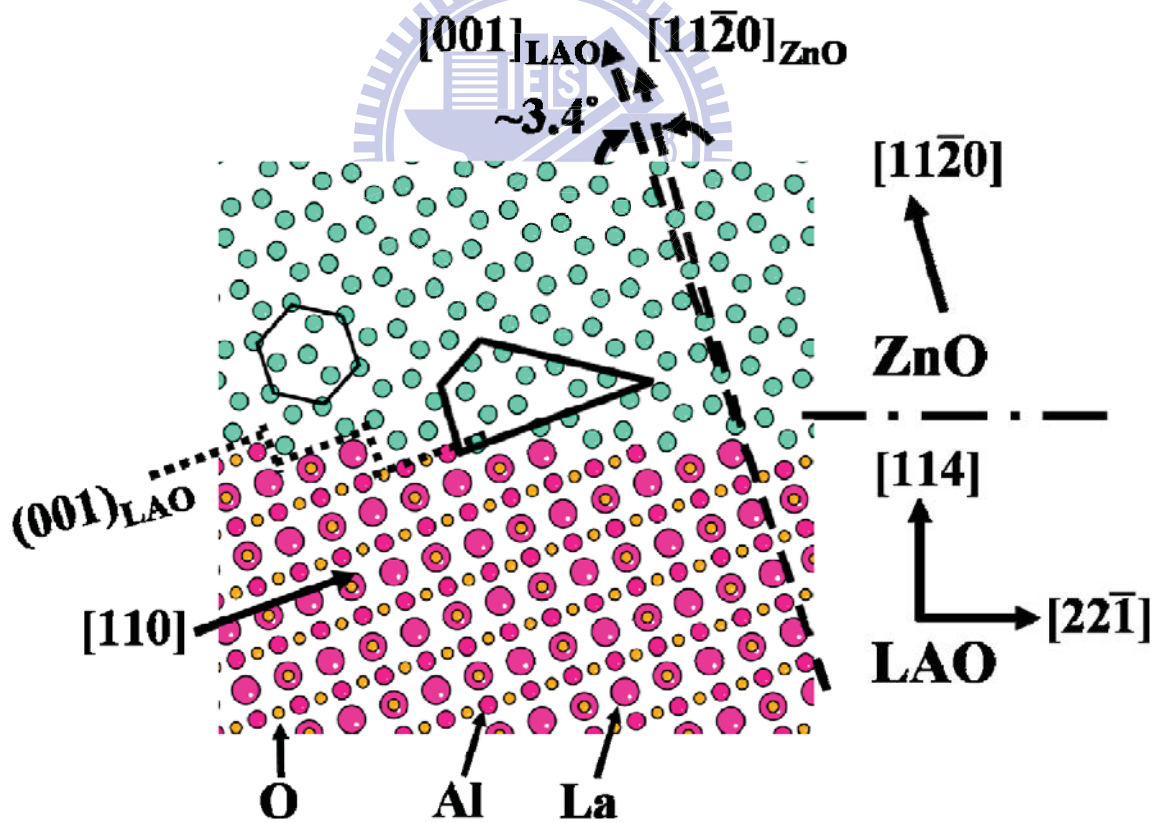


圖 7-16 $(1\bar{3}40)$ 面 ZnO 與 (114) LAO 界面原子排列結構示意圖，投影面為 ZnO 之 c 面
(界面結構原子模型為由 Mac CrystalKitXX 所建構)

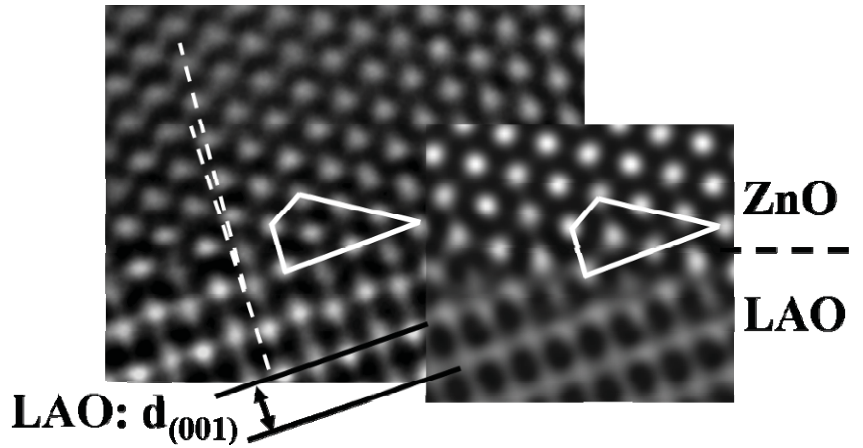


圖 7-17 在區軸 $[0001]_{\text{ZnO}}$ 下在實際拍攝所得之 HR XTEM 影像，右方嵌入圖為模擬影像
(模擬所使用之結構為圖 7-16)

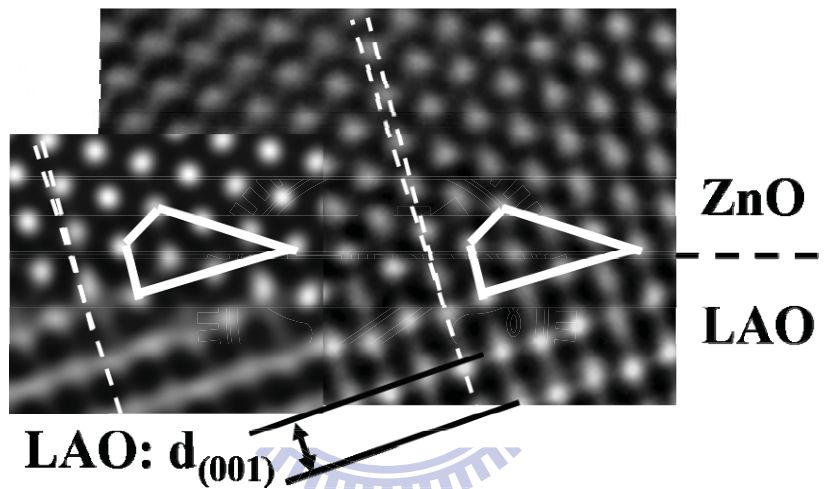


圖 7-18 在區軸 $[0001]_{\text{ZnO}}$ 下在實際拍攝所得之 HR XTEM 影像，左方嵌入圖為模擬影像
(模擬所使用之結構為圖 7-16)

根據模擬所得之 HR XTEM 影像與實際拍攝的 HR TEM 影像比較的結果可看出，在兩種主要的結構下，以不同厚度與離焦距離所得之模擬影像特徵皆與實際拍攝之影像特徵(異質界面附近四邊形之晶格排列週期型態)有匹配之處，但仍有其不合之處。另外，兩種結構所得到之模擬影像也無太明顯之差異。對於此一結果主要有兩個原因，首先圖 7-13 與圖 7-16 中結構上的差異可視為當 MD 產生後所導致 ZnO 橫移而改變異質界面接法，該現象類似 m 面 ZnO 與(112)LAO 間界面出現 BSF 的狀況。第二個原因可能在於界面結構在建構時的誤差，LAO 的(114)面為相對高指數之平面，結構較為鬆散，在圖 7-13 與圖 7-16 中皆假設其界面的(114)_{LAO}面為由 La、Al 以及 O 所構成。然而在高溫成

長時該表面可能會出現原子排列上的些微改變，造成最後界面實際結構與假設的理想界面結構有所差異。磊晶薄膜成長時，兩材料在實際接合過程中其界面原子配置與鍵結距離可能產生改變，再加上晶格錯配造成界面部份區域可能會存在應變，而使界面處 ZnO 與 LAO 之間互相旋轉的角度與低倍 XTEM SAD 中所量測的結果有所差異。根據 ZnO 與 LAO 間的傾角關係(圖 5-8 與圖 5-11)與模擬所建構之結構模型比較後可推測，由異質界面開始，ZnO 可能在薄膜成長過程中出現晶格彎曲的現象，而此現象可能會造成界面實際上接合狀況的難以判定。但由兩者主要的界面結構特徵仍可進行比對與推測， $(1\bar{3}40)$ 面 ZnO 與 (114) LAO 異質界面結構應與圖 7-13 與圖 7-16 接近，但實際上可能有幾個原子的配置不同。

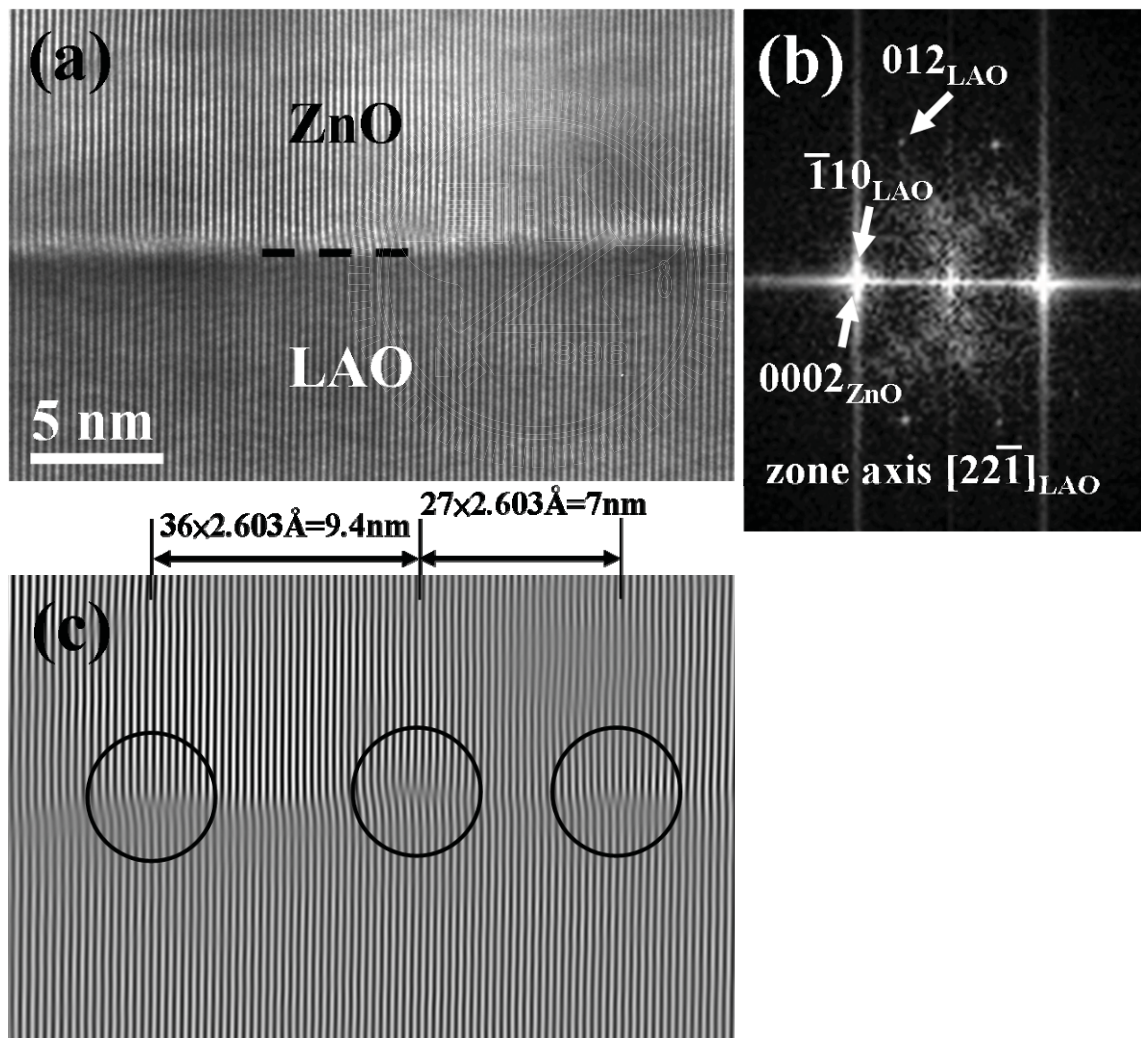


圖 7-19 (a)在區軸 $[22\bar{1}]_{\text{ZnO}}$ 下拍攝所得之 $(1\bar{3}40)$ 面 ZnO 與 (114) LAO 界面 HR XTEM 影像，(b)為圖(a)中界面處轉換所得之 FFT 圖形，(c)為選擇圖(b)中 $\pm(\bar{1}10)_{\text{LAO}}$ 與 $\pm(0002)_{\text{ZnO}}$ 晶面之繞射訊號所獲得之 IFFT 影像

接著將觀察方向旋轉 90° ，圖 7-19(a)為在區軸 $[22\bar{1}]_{\text{LAO}}$ 下所拍攝之 ZnO 與 LAO 界面 HR XTEM 影像，圖中虛線為界面處，在第四章中已瞭解到，沿此方向所觀察之 ZnO 並未處於區軸下。圖 7-19(b)為圖 7-19(a)所轉換之 FFT 圖形，圖形中可看出 ZnO 只出現 c 面訊號。在選擇 FFT 圖形中 $\pm(0002)_{\text{ZnO}}$ 與 $\pm(\bar{1}10)_{\text{LAO}}$ 晶面訊號後所得之 IFFT 影像如圖 7-19(c)所顯示。由 IFFT 影像中明確發現在界面處具有三個多出的半平面，如影像中圓圈所圈選處。經由量測，實驗上所觀察沿 $[0001]_{\text{ZnO}}$ 方向，MDs 的平均間距為 8.2 nm，接近理論值的 9 nm。

圖 7-20(a)為實際拍攝所得之 HR XTEM 影像，其觀察方向與圖 7-19(a)相同，圖中黑色虛線方框為異質磊晶界面位置。圖 7-20(b)為模擬所得之影像，黑色虛線方框同樣標示出界面位置，白色箭頭指出該界面晶格條紋在通過界面時變窄之特徵，此特徵在每隔一條晶格條紋時會出現一次。圖 7-20(c)則為該模擬影像所根據的結構模型，該結構為圖 7-13 旋轉 90° 後之結果，模擬設定之厚度為 5 nm，離焦距離為 -38 nm。圖 7-21(a)與圖 7-20(a)為同一張 HR XTEM 影像，圖 7-21(b)則為模擬所得之影像，該影像之晶格條紋特徵則較為接近用來比較之實際影像，其晶格條紋在通過界面時並無變窄之現象。圖 7-21(c)則為該模擬影像所根據的結構模型，模擬設定之厚度同樣為 5 nm，離焦距離為 -38 nm。比較圖 7-20(c)與圖 7-21(c)的結構，兩者結構最大的差異在於界面少掉部份的 O 與 ZnO 原子，如黑色實線方框所圍之區域，圖 7-21(c)中之結構可對應至圖 7-16 旋轉 90° 後之結果，比較後可看出，圖 7-21(c)之界面原子排列較為鬆散。而從圖 7-20(c)與圖 7-21(c)的結構可看出 ZnO 與 LAO 在界面處的重疊現象，該現象皆可比對以 ZnO 的 c 面作為投影面所建構的結構模型(圖 7-13 與圖 7-16)。由於在 $(114)_{\text{LAO}}$ 上，ZnO 每隔約 9 nm 便會出現一個 MD，而 MD 會造成界面結構變形。因此受限於 HR XTEM 實際拍攝範圍的影響，難以直接判定圖 7-20(c)之結構不存在於該異質界面上。

根據兩個互相垂直方向所建構之結構的模擬影像與實際影像的比對，發現在 $(114)_{\text{LAO}}$ 上所成長之 $(13\bar{4}0)_{\text{ZnO}}$ 面 ZnO 所得之異質磊晶界面極為複雜，但可以確定 $(114)_{\text{LAO}}$ 的表面確實呈現出以 $(001)_{\text{ZnO}}$ 面所構成的類似傾斜型態的階梯狀形貌(或鋸齒狀)，而後續生長的 ZnO 會出現類似嵌入的方式與 LAO 結合。

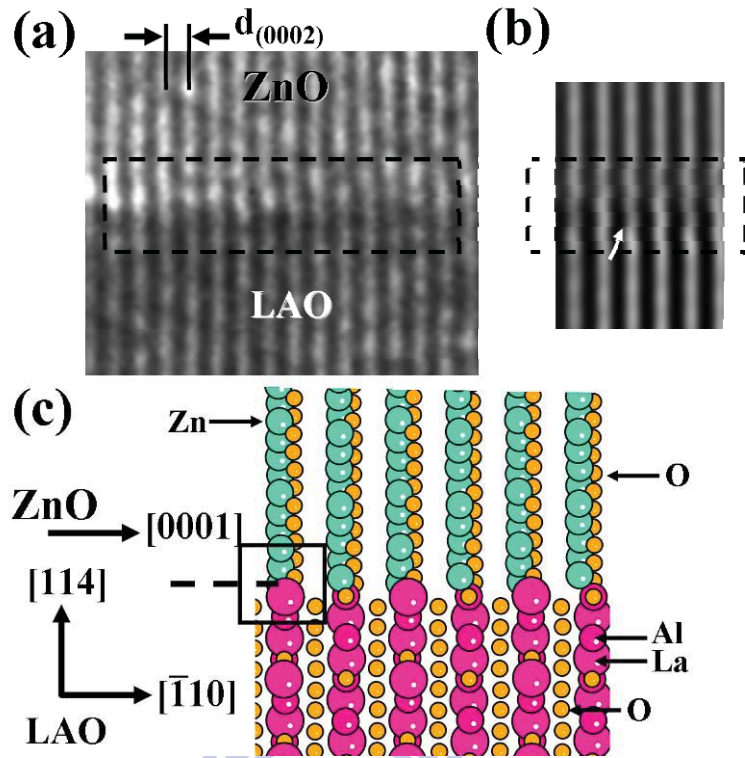


圖 7-20 (a)在區軸 $[22\bar{1}]_{\text{ZnO}}$ 下實際拍攝所得之 $(1\bar{3}40)$ 面 ZnO 與 (114) LAO 界面 HR XTEM 影像，(b)模擬所得之影像與(c)模擬影像所使用之結構模型(界面結構原子模型為由 Mac CrystalKitXX 所建構)

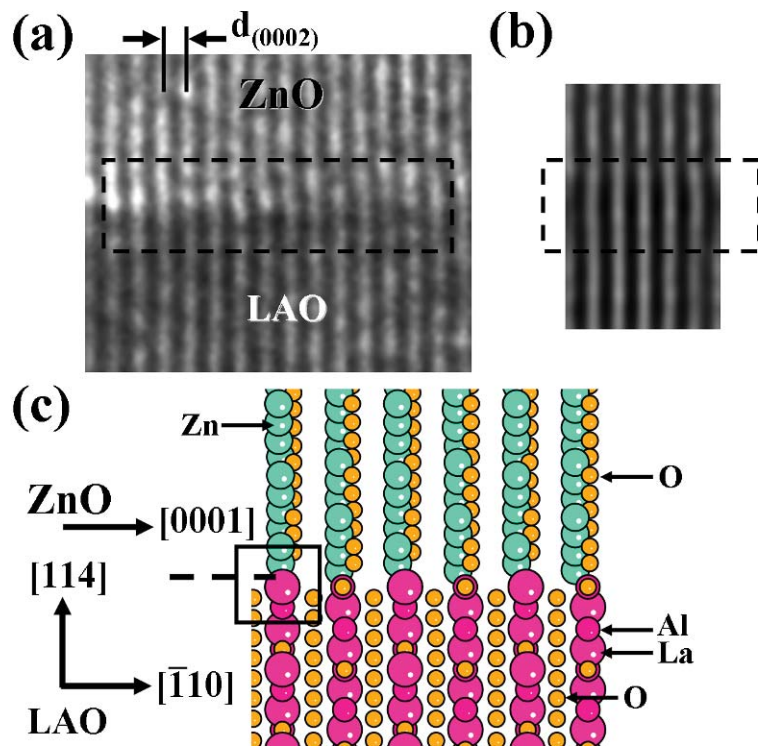


圖 7-21 (a)在區軸 $[22\bar{1}]_{\text{ZnO}}$ 下實際拍攝所得之 $(1\bar{3}40)$ 面 ZnO 與 (114) LAO 界面 HR XTEM 影像，(b)模擬所得之影像與(c)模擬影像所使用之結構模型(界面結構原子模型為由 Mac CrystalKitXX 所建構)

7.2 非極性氧化鋅磊晶薄膜之晶體缺陷

在非晶性 ZnO 磊晶薄膜中，以 TEM 可以直接實際觀察到的晶體缺陷主要為線缺陷與面缺陷。本節中便以 TEM 來描述 m 面以及 $(1\bar{3}40)$ 面 ZnO 磊晶薄膜中晶體缺陷的行為並進行討論。

7.2.1 m 面氧化鋅磊晶薄膜之晶體缺陷

圖 7-22(a)與(b)為在偏移區軸 $[0001]_{\text{ZnO}}$ 後，雙電子束繞射條件下所拍攝 ZnO 薄膜之 BF 與 DF XTEM 影像，其繞射條件為 $g = \bar{1}2\bar{1}0$ 。根據消失準則來判斷，該繞射條件可顯示出所有布格向量為 $1/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$ 之 TDs。在沿 $[0001]_{\text{ZnO}}$ 方向觀察下所得到 TDs 的對比呈現由薄膜與基板界面向上蜿蜒至薄膜表面的線狀形貌。以圖 7-22(a)中座標系統為依據，根據差排的定義來看，m 面 ZnO 磊晶薄膜中布格向量為 $1/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$ 之 TDs 大部份具有 60° 混合式的特徵。另外，大多數的 TDs 都以接近 $[2\bar{1}\bar{1}0]_{\text{ZnO}}$ 與 $[11\bar{2}0]_{\text{ZnO}}$ 的方向向上延伸。接著以垂直 $[0001]_{\text{ZnO}}$ 方向之 $[1\bar{2}10]_{\text{ZnO}}$ 方向進行觀察。圖 7-23(a)至圖 7-23(d)為在偏移區軸 $[1\bar{2}10]_{\text{ZnO}}$ 後所得雙電子束繞射條件下之 ZnO 薄膜相同區域的 BF 與 DF XTEM 影像。圖 7-23(a)與(b)中 BF 與 DF XTEM 影像之雙電子束繞射條件為 $g = 10\bar{1}0$ ，同樣根據消失準則來看，此條件會顯示出大部分布格向量為 $1/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$ 之 TDs 以及具有位移向量為 $1/6 \langle 20\bar{2}3 \rangle$ 之 BSF 的對比，在此觀察面下，ZnO 內部缺陷明顯呈現垂直向上的型態。圖 7-23(c)與(d)之雙電子束繞射條件為 $g = 000\bar{2}$ ，此條件下的 BF 與 DF XTEM 影像會顯示出所有布格向量為 $\langle 0001 \rangle$ 之 TDs 對比。根據圖 7-23(c)與(d)的結果，布格向量為 $\langle 0001 \rangle$ 之 TDs 顯然為由界面垂直向上延伸。在比較沿兩互相垂直方向(圖 7-22 與圖 7-23)所觀察到缺陷對比型態的差異後，可以發現幾乎所有的 TDs 皆平行於 ZnO 的 c 面。在六方堆積結構中，具有布格向量為 $1/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$ 的差排，其主滑移面為 c 面，由此可瞭解為何由兩個互相垂直方向所觀察之布格向量為 $1/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$ 的 TDs 對比型態有如此之差異。然而以 XTEM 影像難以明確區分出所有線缺陷與面缺陷的分佈狀態與各自之形貌，接下來，則以 PVTEM 影像進行觀察。

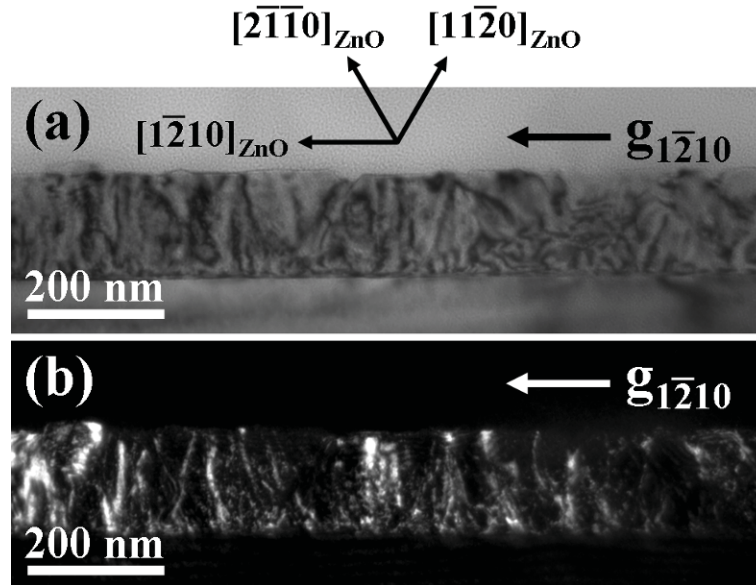


圖 7-22 在偏移區軸 $[0001]_{\text{ZnO}}$ 後所得雙電子束繞射條件為 $g = 1\bar{2}10$ 下拍攝之 m 面 ZnO 磊晶薄膜之 (a)BF 與 (b)DF XTEM 影像

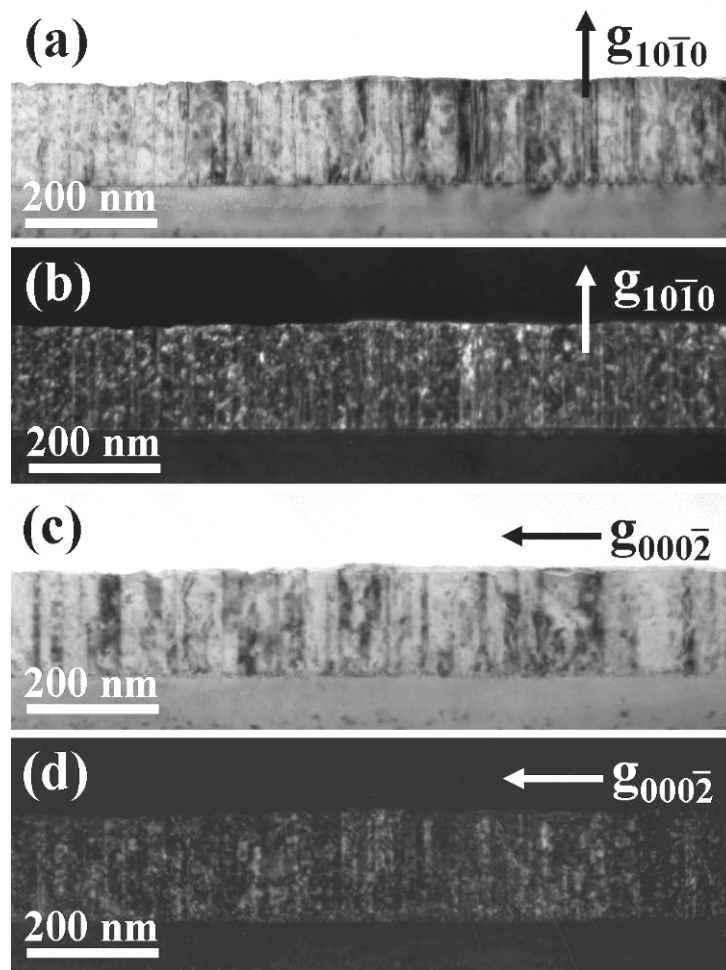


圖 7-23 在偏移區軸 $[1\bar{2}10]_{\text{ZnO}}$ 後所得雙電子束繞射條件為 $g = 10\bar{1}0$ 下拍攝 m 面 ZnO 磊晶薄膜之 (a)BF 與 (b)DF XTEM 影像，雙電子束繞射條件為 $g = 000\bar{2}$ 下拍攝之 (c)BF 與 (d)DF XTEM 影像

根據消失準則的原理，在 PVTEM 中要觀察到所有 BSF，其雙電子束繞射條件需設定於 $g = 0\bar{1}10$ 。因此對於 m 面 ZnO 磊晶薄膜而言，PVTEM 試片必須要傾斜約 30° ，才能使試片處於區軸 $[\bar{2}110]_{\text{ZnO}}$ 附近，以利得到 $g = 0\bar{1}10$ 之雙電子束繞射條件。圖 7-24(a)至(d)則為在此傾斜條件下所拍攝同一區域之 BF 與 DF PVTEM 影像。圖 7-24(a)與(b)則為在 $g = 0\bar{1}10$ 下之 BF 與 DF PVTEM 影像，圖中箭頭所指之線條狀對比即為 BSFs。根據其影像可計算出在 m 面 ZnO 磊晶膜中 BSF 之密度約為 $4.3 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 。圖 7-24(c)與(d)為 $g=0002$ 之 BF 與 DF PVTEM 影像，圖中圓圈所圈之點狀對比為差排延伸至膜面所呈現之對比型態。而這些差排包刮 BSFs 兩端所銜接之部份差排與 TDs。因此由圖 7-24 可得 m 面 ZnO 磊晶薄膜中總差排密度約為 $5.1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 。

除了 BSF 與 TDs 外，圖 7-24(c)與(d)中同時出現如圖中箭頭所指之由較短之傾斜線條與平行 $[0001]_{\text{ZnO}}$ 方向之長線條所組成之平面缺陷。而該線條狀對比皆消失在 $g = 0\bar{1}10$ 條件下所得之 PVTEM 影像，如圖 7-24(a)與(b)。根據 $g \cdot b=0$ 的消失準則來推算，該面缺陷具有一位移向量平躺於 ZnO 的 $(0\bar{1}10)$ 晶面，此面缺陷即為第六章中所提到之 SMB。由圖 7-24 中可看出 SMB 與 BSFs 會出現許多交會的現象。圖 7-25(a)為針對單一 SMB 以 $g=0002$ 進行觀察之 BF PVTEM 影像，圖中可看出 SMB 中傾斜線條所佔的比例非常少，主要是以直線延伸為主。圖 7-25(b)為圖 7-25(a)中長方形框框所圍區域在區軸下所拍攝之 HR PVTEM 影像，影像呈現出 SMB 朝 $[0001]_{\text{ZnO}}$ 方向直線延伸後彎折成傾斜線條之區段。如圖 7-25(b)中所標示的幾何關係，彎折後之傾斜線條與 ZnO 的 c 面有著 42.77° 夾角關係，傾斜線條所代表之晶面與形成直線條平面分別為 ZnO 之 r 面與 m 面，該 HR PVTEM 中晶面的對應關係同樣可從圖 7-25(b)右下方之 FFT 圖形得到一致的結果，其結果與第五章中圖 6-4 與圖 6-5 所提到之 SMB 相同。

圖 7-26(a)為放大圖 7-25(b)中 SMB 的 m 面區段之 HR PVTEM 影像，圖上方之箭頭指向 SMB 的位置。由影像中標示 c 面的兩條橫線的位置與 SMB 的關係可明顯看到，ZnO 的 c 面在 SMB 左右呈現上下沿 c 軸錯開的現象。圖 7-26(b)為呈現 ZnO 之 c 面晶格條紋的 IFFT 影像，圖上方之箭頭同樣指向 SMB 的位置，其位置可對應至圖 7-26(a)。IFFT 影像虛線圓圈所圍之處顯示出 SMB 左右皆具有多餘半平面，且 c 面晶格條紋並無呈現

整齊排列。該現象與第五章中圖 6-6 所提到的 IDB 有著極大的差異性，以沿 IFFT 影像中 ZnO 之 c 軸來看，SMB 左右晶體錯位量不到一個 $c/2$ 的量。很顯然的，SMB 左右晶格排列沿 c 軸的錯位便是造成該界面於 $g=0002$ 的雙電子數繞射條件形成對比最主要之原因。

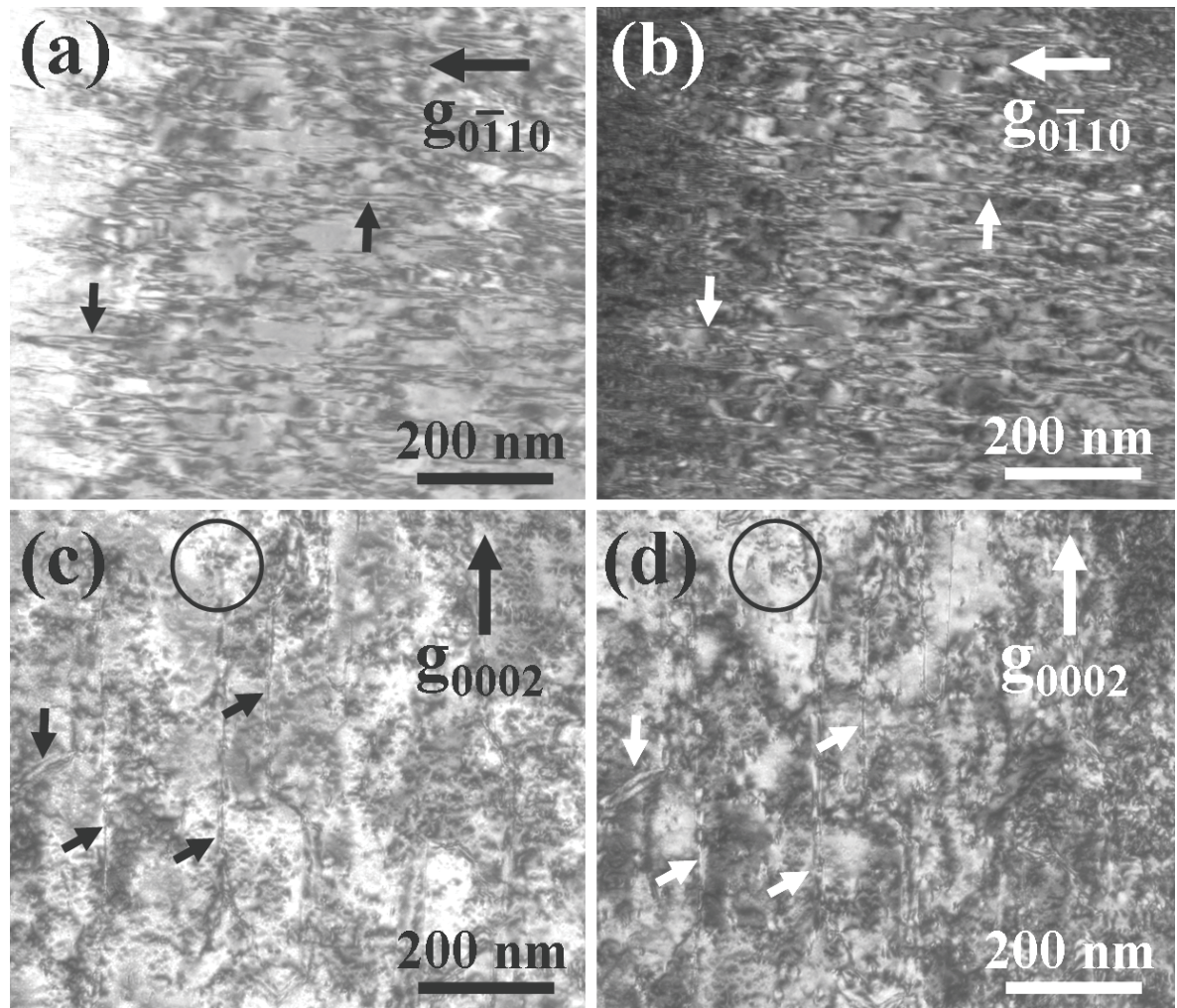


圖 7-24 在偏移區軸 $[\bar{2}110]_{\text{ZnO}}$ 後所得雙電子束繞射條件為 $g = 0\bar{1}10$ 下拍攝 m 面 ZnO 磊晶薄膜之 (a)BF 與 (b)DF PVTEM 影像，雙電子束繞射條件為 $g=0002$ 下拍攝之 (c)BF 與 (d)DF PVTEM 影像

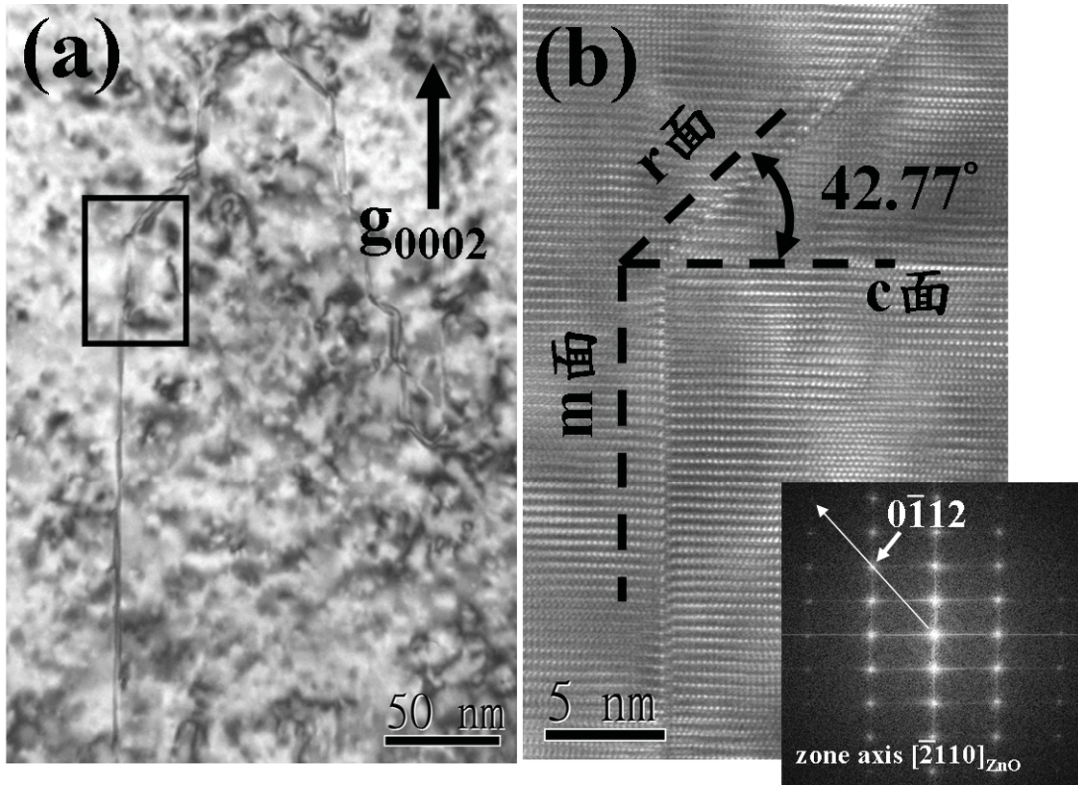


圖 7-25 (a)在偏移區軸 $[\bar{2}110]_{\text{ZnO}}$ 後所得雙電子束繞射條件為 $g=0002$ 下拍攝 m 面 ZnO 磊晶薄膜之 BF PVTEM 影像，(b)在區軸 $[\bar{2}110]_{\text{ZnO}}$ 下所得之 HR PVTEM 影像

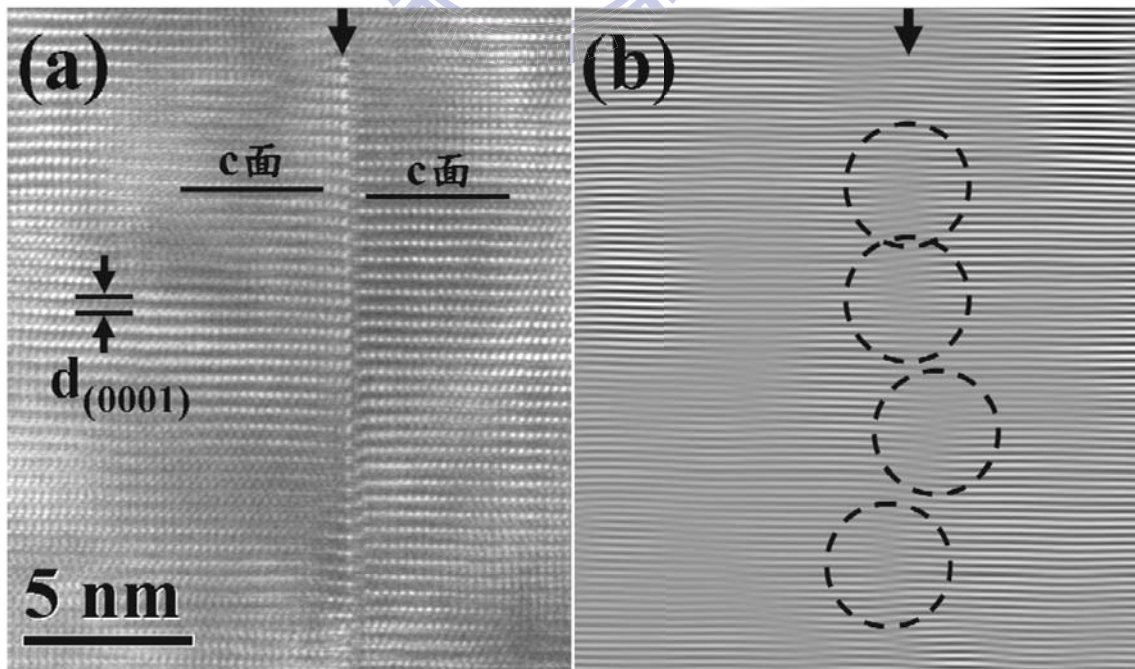


圖 7-26 (a)在區軸 $[\bar{2}110]_{\text{ZnO}}$ 下所得 m 面 ZnO 磊晶薄膜之 HR PVTEM 影像，(b)以 $\pm(0002)_{\text{ZnO}}$ 晶面 FFT 訊號轉換所得之 IFFT 影像

對於 SMB 的結構，於 1996 年，John E. Northrup 等人使用第一原理為基礎計算得到 GaN 中 SMB 的結構模型，如圖 7-27 所示[7.1]。該圖中上下各有一個 BSF，中間虛線方框所圍之處便是 SMB。該理論模型顯示出 SMB 的產生是由下方的 BSF 所帶出，而在 BSF 上方可以看出，SMB 左右的原子排列方式呈現鏡射的關係。而該鏡射關係也可以由圖 6-15 中晶胞 A 與晶胞 C 的關係(生長於(001)LAO 上 a 面 ZnO 晶區關係示意圖)中得到，此一鏡射關係便可解釋第六章中原子排列模型的結果。然而當 SMB 繼續延伸時，另一個 BSF 與 SMB 交會後，整體結構便會再被帶回成一個完美之晶體結構，整個結構左右對稱關係可由圖 7-27 左右所標示之 ABC 與 AB 的堆疊順序得到。由該理論所得之模型可以瞭解到，SMB 的出現與 BSF 有著極大的關連性。

對於在非極性 ZnO 磊晶薄膜中的 SMB 而言，可以藉由圖 7-27 的結構進行推測瞭解其行為。其 SMB 的形成可以回推至實際磊晶薄膜成核成長過程中晶體接合的狀況。在已知 BSF 是非極性 ZnO 晶體必會形成的產物，首先假設兩個晶體內部各包含一個 BSF，如圖 7-28 所表示。在此情形下，晶體 A 與 B 各自的邊界仍為完整排列的 ABAB 順序，當兩晶體接合後，並不會產生非對稱錯合的界面型態。然而在實際晶體成長時，當有不只一個 BSF 延伸貫穿整個晶體，晶體的邊界便會出現 ABCBC 的狀況，此時若與另一個同樣被 BSF 貫穿的晶體結合時，則接合界面則會出現堆疊錯合的現象(如 ABC 與 ABA 銜接)，類似如圖 7-29 所示，該圖中央黑色虛線代表 SMB 的形成位置。另外，以實際的晶體結構接合的情況進行考量，SMB 左右兩側的 BSF 並不會總是像理論模型一樣剛好出現成對的 BSF 將晶體帶回完整對稱的結構。最後兩晶體為了避免錯合鍵結的情形，可能會出現一個沿 c 軸的微量位移，如圖 7-29 下方所表示，在此接合狀況下，顯然會出現錯合導致的多出半平面。該結構可以解釋圖 7-26(b)中 IFFT 影像內圓圈所圈之處。由圖 7-27 至圖 7-29 的討論可得知，在薄膜成長初期，有些 BSFs 會延伸貫穿至成長之晶粒的邊界，而當這些晶粒接合後，會形成 SMB。而形成 SMB 後，SMB 左右兩側晶體會出現沿 c 軸的相對位移，因此當使用雙電子束繞射條件為 $g=0002$ 時，SMB 會出現線條狀的對比。而由 SMB 形成的原因也可以瞭解到為何 PVTEM 中所觀察到的 SMBs 皆與 BSFs 相交會。

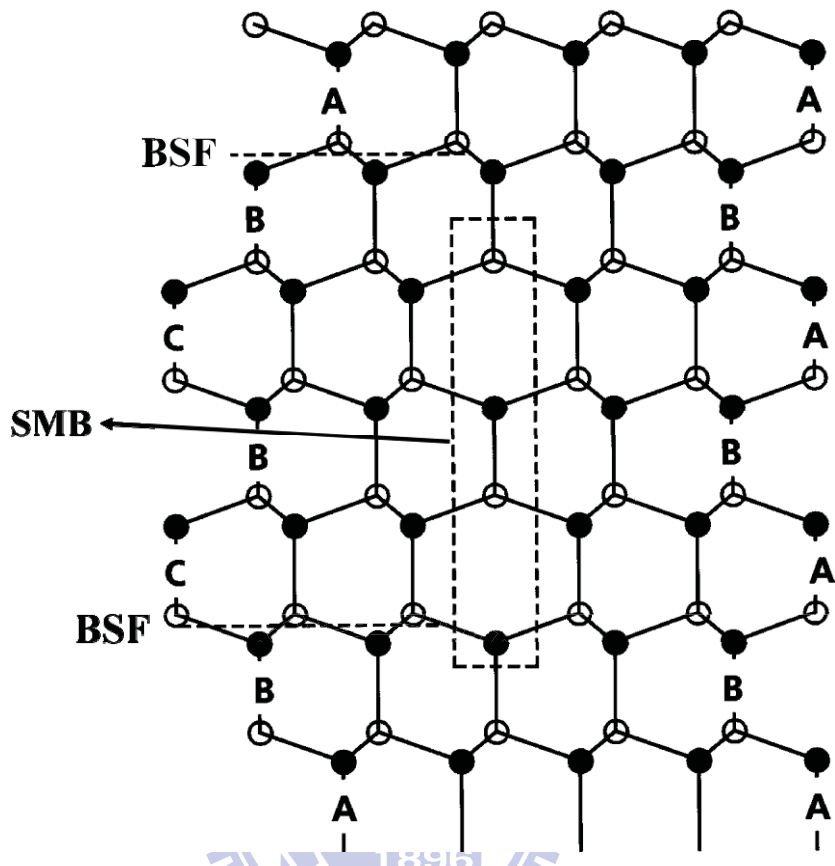


圖 7-27 根據第一原理計算所得之 SMB 結構示意圖(該結構為以 GaN 作為材料計算所得)[7.1]

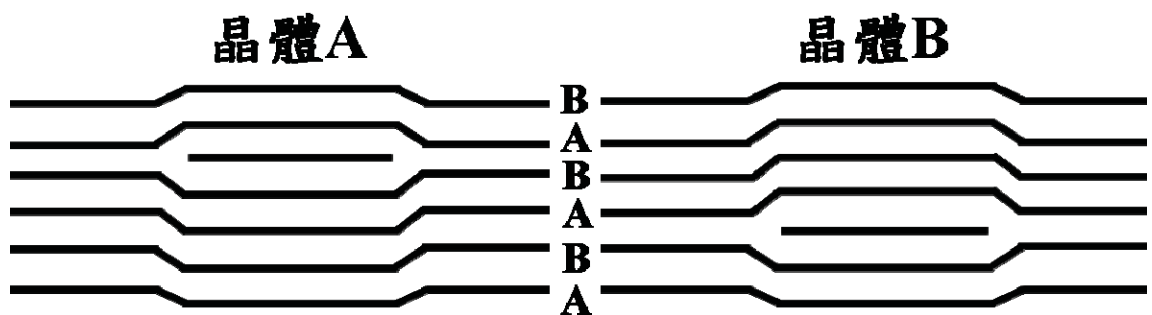


圖 7-28 假設兩 HCP 晶體內部各包含一個 BSF 時，兩晶體邊界接合示意圖

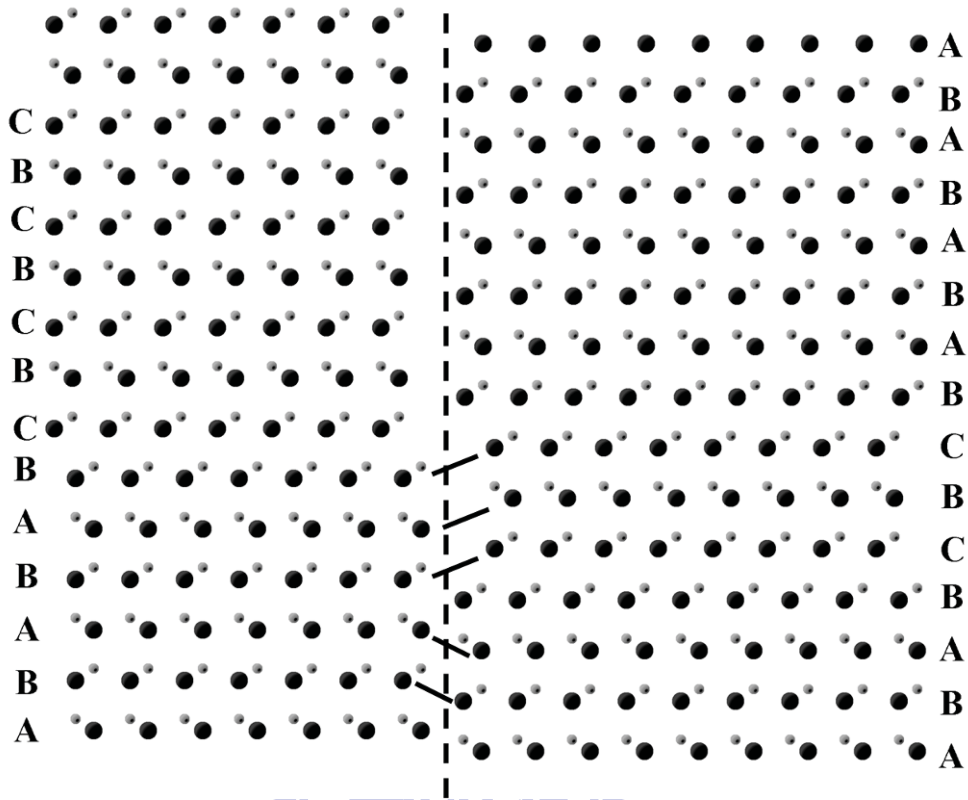


圖 7-29 假設兩晶體皆被 BSF 貫穿時，晶體界面接合狀況示意圖
(結構原子模型為由 CrystalMaker 所建構)

7.2.2 (1340)面氧化鋅磊晶薄膜之晶體缺陷

在(114)LAO 基板上所得之(1340)面 ZnO 磊晶薄膜由於其晶體方位較為複雜，因此需對 TEM 試片進行較多方向上的觀察。圖 7-30 為描述對於(1340)面 ZnO 磊晶薄膜各觀察方向的幾何關係 SAD 示意圖，該 SAD 圖形是在區軸 $[0001]_{\text{ZnO}}$ 所得。本節中，XTEM 的觀察方向首先以 $[0001]_{\text{ZnO}}$ 方向進行觀察。接著以垂直 $[0001]_{\text{ZnO}}$ 方向進行觀察，而觀察方向有 $[22\bar{1}]_{\text{LAO}}$ 、 $[\bar{1}100]_{\text{ZnO}}$ 以及 $[\bar{2}110]_{\text{ZnO}}$ 三個方向，上述 ZnO 與 LAO 的方向之間的關係則如圖 7-30 中所標示。最後以 PVTEM 觀察(1340)面 ZnO 磊晶薄膜，其觀察方向則為 $[\bar{1}\bar{1}20]_{\text{ZnO}}$ 。

首先在區軸 $[0001]_{\text{ZnO}}$ 附近，以 $g = \bar{1}\bar{1}20$ 雙電子束繞射條件下所得 ZnO 薄膜之 BF 與 DF XTEM 影像如圖 7-31(a)與(b)所顯示。從 ZnO 之 c 面觀察到布格向量為 $1/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$ 的 TDs 對比呈現彎曲向上的形貌，以圖 7-31(a)上方座標來看，此類差排多為 60° 混合式

的差排。而從 BF 與 DF XTEM 也可看出，許多 TDs 主要朝向 $[1\bar{1}20]_{\text{ZnO}}$ 方向延伸至薄膜表面。

接著以垂直 $[0001]_{\text{ZnO}}$ 方向進行觀察 ZnO 磊晶薄膜的 XTEM 影像如圖 7-32 至 7-34，其 ZnO 之觀察區域皆為同一區域。首先在區軸 $[22\bar{1}]_{\text{LAO}}$ 附近下進行觀察，在此方向下 ZnO 磊晶膜本身以接近 $g=0002$ 之雙電子束繞射條件。圖 7-32(a)與(b)則是在雙電子束繞射條件為 $g=0002$ 下所拍攝之 BF 與 DF XTEM 影像，圖中清楚看到布格向量為 $\langle 0001 \rangle$ 之 TDs 對比筆直向上延伸至薄膜表面，其特徵與圖 7-23(c)與(d)相同。

圖 7-33(a)為傾斜 XTEM 試片至區軸 $[\bar{2}110]_{\text{ZnO}}$ 所得之 SAD 圖形，在此觀察方向下，由於 ZnO 中 BSFs 的影像，而使 SAD 中繞射點會沿 $g=0001$ 的方向呈現出拉長的微細亮線。圖 7-33(b)與(c)則為偏移區軸 $[\bar{2}110]_{\text{ZnO}}$ 後所得雙電子束繞射條件下之 BF 與 DF XTEM 影像，其繞射條件為 $g = 01\bar{1}0$ 。由該影像中可看到 BSFs 與 TDs 皆成直線向上延伸。最後相對於區軸 $[\bar{2}110]_{\text{ZnO}}$ 傾斜 XTEM 試片約 30° 所得之 SAD 圖形如圖 7-34(a)所顯示，確定該區軸為 $[\bar{1}100]_{\text{ZnO}}$ 。在區軸 $[\bar{1}100]_{\text{ZnO}}$ 附近所取得 $g = 11\bar{2}0$ 雙電子束繞射條件下之 BF 與 DF XTEM 影像如圖 7-34(b)與(c)所呈現。圖中布格向量為 $1/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$ 的 TDs 對比顯現出垂直向上延伸的行為。布格向量為 $1/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$ 的 TDs 在兩個互相垂直的觀察方向下所呈現出的差異性與在 m 面 ZnO 與(112)LAO 系統中所觀察到的相同。顯然在非極性 ZnO 磊晶薄膜中，布格向量為 $1/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$ 的 TDs 皆平躺於 c 面，且延伸方向與其異質界面並不垂直。

同樣為了明確觀察到線缺陷與面缺陷的分佈與完整型態，以接近區軸 $[\bar{1}\bar{1}20]_{\text{ZnO}}$ 進行觀察之 PVTEM 影像顯示於圖 7-35(a)至(d)。圖 7-35(a)至(b)是在雙電子束繞射條件為 $g = \bar{1}100$ 下所拍攝之 BF 與 DF PVTEM 影像，影像中明顯呈現出許多平行 ZnO 之 c 面的線條狀對比，如圖中箭頭所指，該線條對比為 BSFs。根據圖 7-35(a)至(b)可計算出(1340)面 ZnO 磊晶薄膜中 BSF 密度約為 $3.1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 。以雙電子束繞射條件為 $g=0002$ 所得之 BF 與 DF PVTEM 影像如圖 7-35(c)至(d)所示。圖 7-35(c)至(d)中圓圈所圈出點狀對比為差排貫穿至薄膜表面所呈現之影像，計算其數量可知該磊晶膜中總差排密度為 $3.8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 。而在 $g=0002$ 的條件下同樣可以明顯的觀察到 SMBs 的對比，如圖 7-35(c)

至(d)中箭頭所指之線段，而這些線段也會消失在條件為 $g = \bar{1}100$ 下所拍攝之 BF 與 DF PVTEM 影像。根據生長在(001)、(112)與(114)LAO 基板上之非極性 ZnO 薄膜的 PVTEM 結果，可明顯看到直線 SMBs 皆與 BSFs 呈現垂直交會的行為。圖 7-36(a)為在雙電子束繞射為 $g=0002$ 的條件下所取得之 BF PVTEM 影像，圖中顯示出一個形成迴圈狀的 SMB，而該 SMB 迴圈同樣由兩種不同平面所組成。圖 7-36(b)為圖 7-36(a)右邊方框所圍迴轉處在區軸下拍攝所得之 HR PVTEM 影像，影像同樣明確顯示出 SMB 迴圈是由 ZnO 的 m 與 r 平面所構成。

根據 m 面與(1340)面 ZnO 磊晶薄膜的 PVTEM 結果顯示，非極性 ZnO 磊晶薄膜中主要的面缺陷為 BSFs 與 SMBs，BSFs 皆平行 ZnO 的 c 面形成，而 SMBs 則主要平行 ZnO 的 m 面，SMBs 在延伸時會轉折成平行 ZnO 之 r 面。在非極性 ZnO 磊晶薄膜中，SMBs 可能會不斷轉折甚至迴轉成一迴圈，如圖 7-25 與圖 7-36 中所顯示其迴轉與構成迴圈之現象。

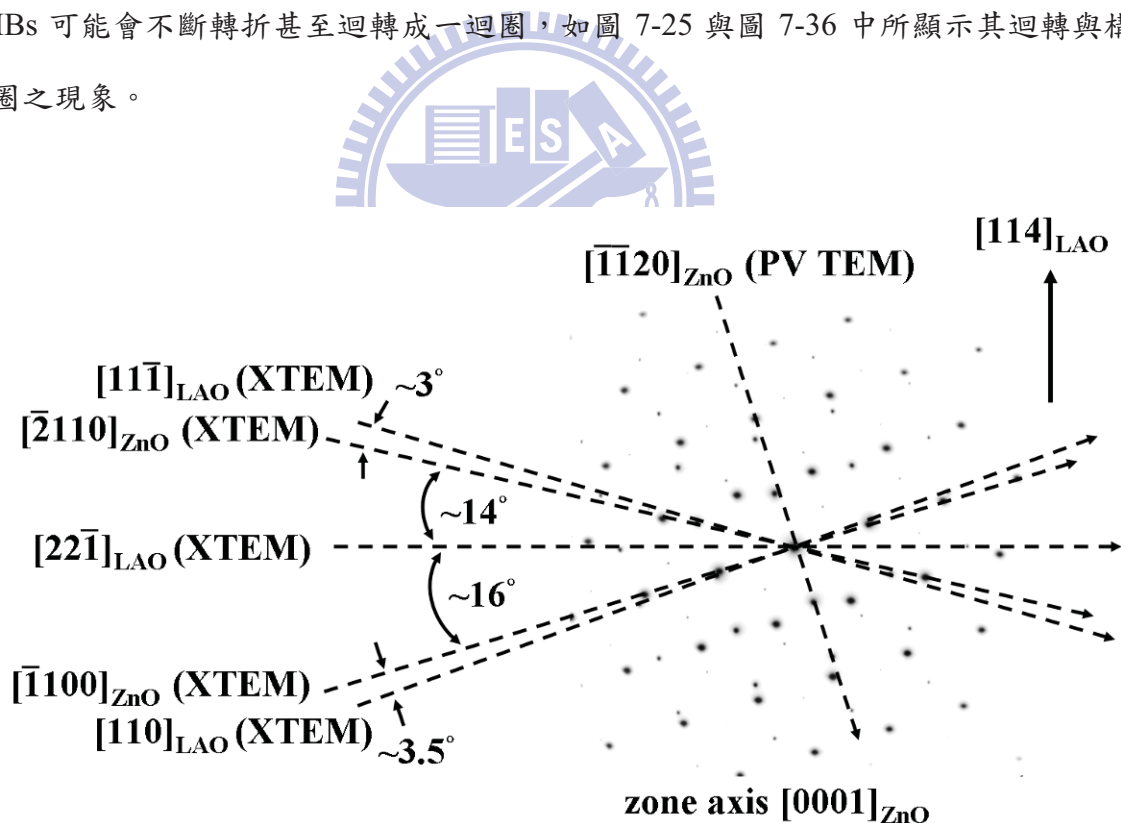


圖 7-30 在區軸 $[0001]_{\text{ZnO}}$ 下所得(1340)面 ZnO 磊晶薄膜之 XTEM SAD 圖形，圖中標示(1340)面 ZnO 磊晶薄膜各觀察方向之幾何關係

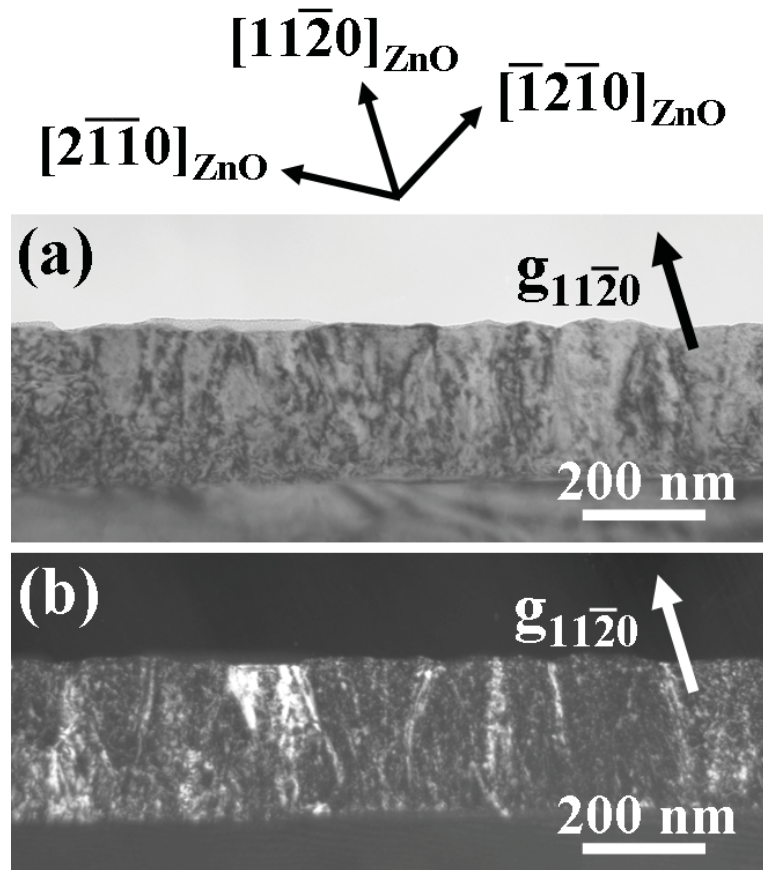


圖 7-31 偏移區軸 $[0001]_{\text{ZnO}}$ 後，雙電子束繞射條件為 $g = 1\bar{1}\bar{2}0$ 所得 $(13\bar{4}0)$ 面 ZnO 磊晶薄膜之
(a)BF 與 (b)DF XTEM 影像

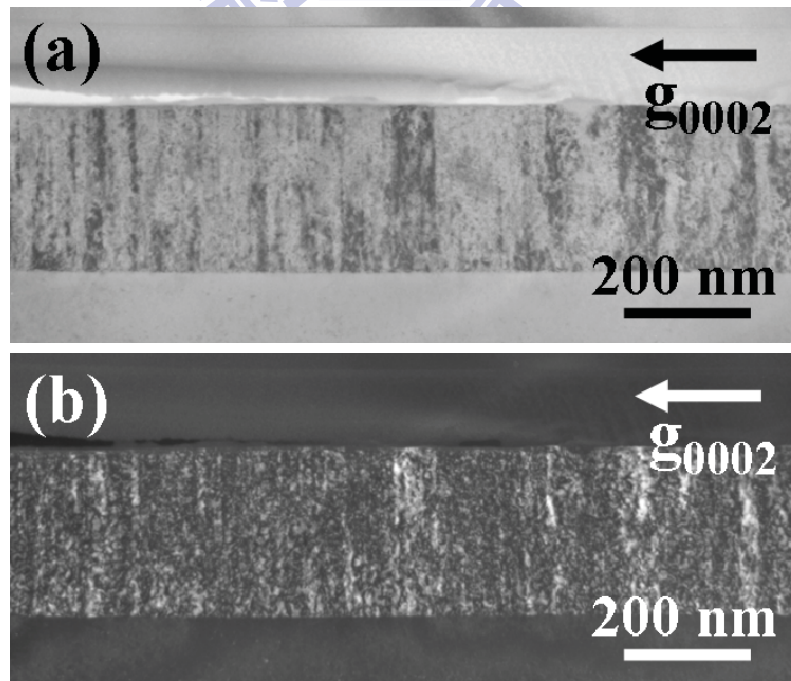


圖 7-32 雙電子束繞射條件為 $g=0002$ 所得 $(13\bar{4}0)$ 面 ZnO 磊晶薄膜之
(a)BF 與 (b)DF XTEM 影像

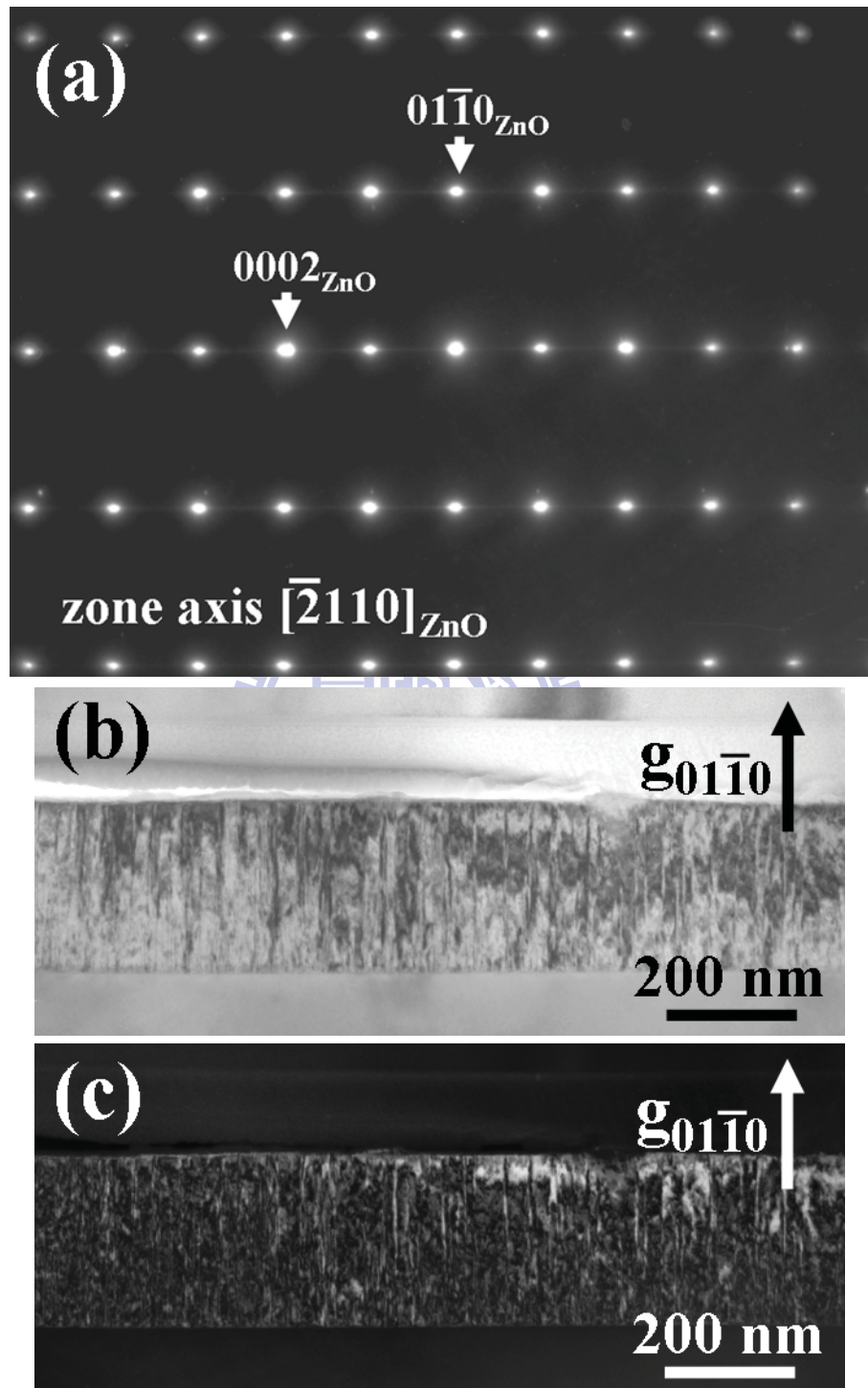


圖 7-33 (a)在區軸 $[\bar{2}110]_{\text{ZnO}}$ 下所得 $(13\bar{4}0)$ 面 ZnO 磊晶薄膜之 XTEM SAD 圖形，(b)與(c)偏移區軸 $[\bar{2}110]_{\text{ZnO}}$ 後，雙電子束繞射條件為 $g = 01\bar{1}0$ 之 BF 與 DF XTEM 影像

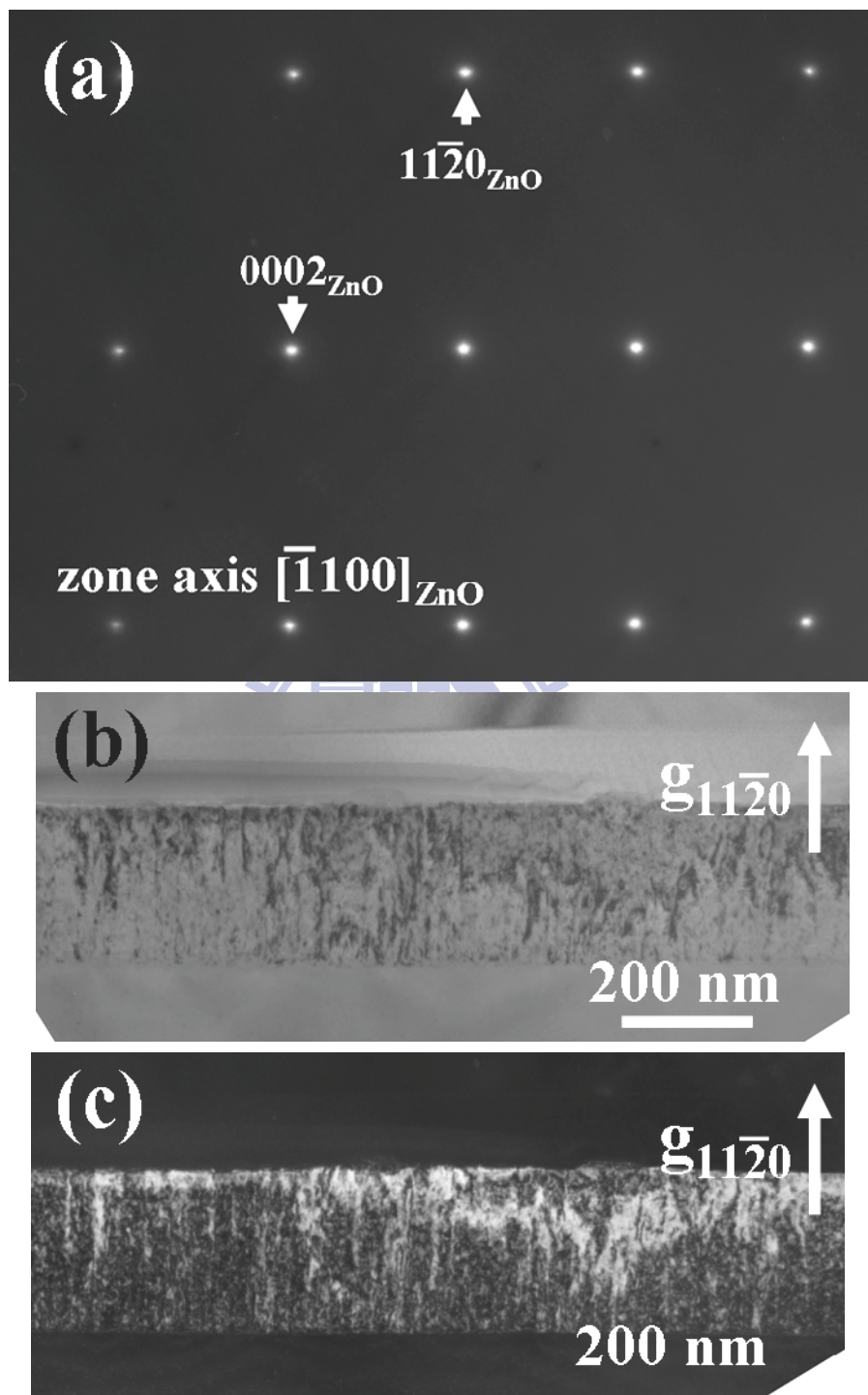


圖 7-34 (a)在區軸 $[\bar{1}100]_{\text{ZnO}}$ 下所得 $(1\bar{3}\bar{4}0)$ 面 ZnO 磊晶薄膜之 XTEM SAD 圖形，(b)與(c)偏移區軸 $[\bar{1}100]_{\text{ZnO}}$ 後，雙電子束繞射條件為 $g = 11\bar{2}0$ 之 BF 與 DF XTEM 影像

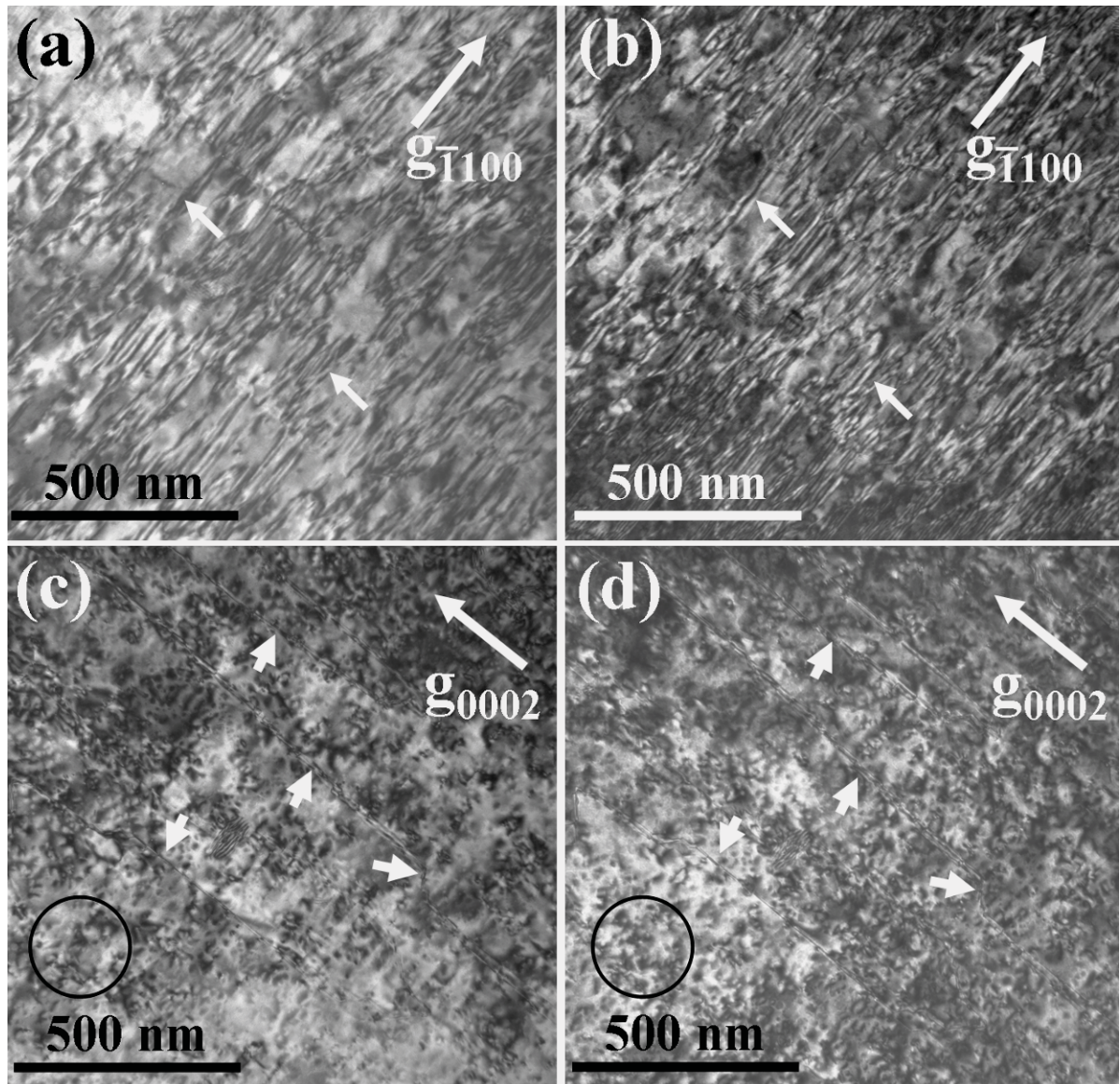


圖 7-35 在偏移區軸 $[1\bar{1}20]_{\text{ZnO}}$ 後，雙電子束繞射條件為 $g = \bar{1}100$ 下所得 $(1\bar{3}40)$ 面 ZnO 磊晶薄膜之 (a)BF 與 (b)DF PVTEM 影像，雙電子束繞射條件為 $g=0002$ 下所得 $(1\bar{3}40)$ 面 ZnO 磊晶薄膜之 (c)BF 與 (d)DF PVTEM 影像

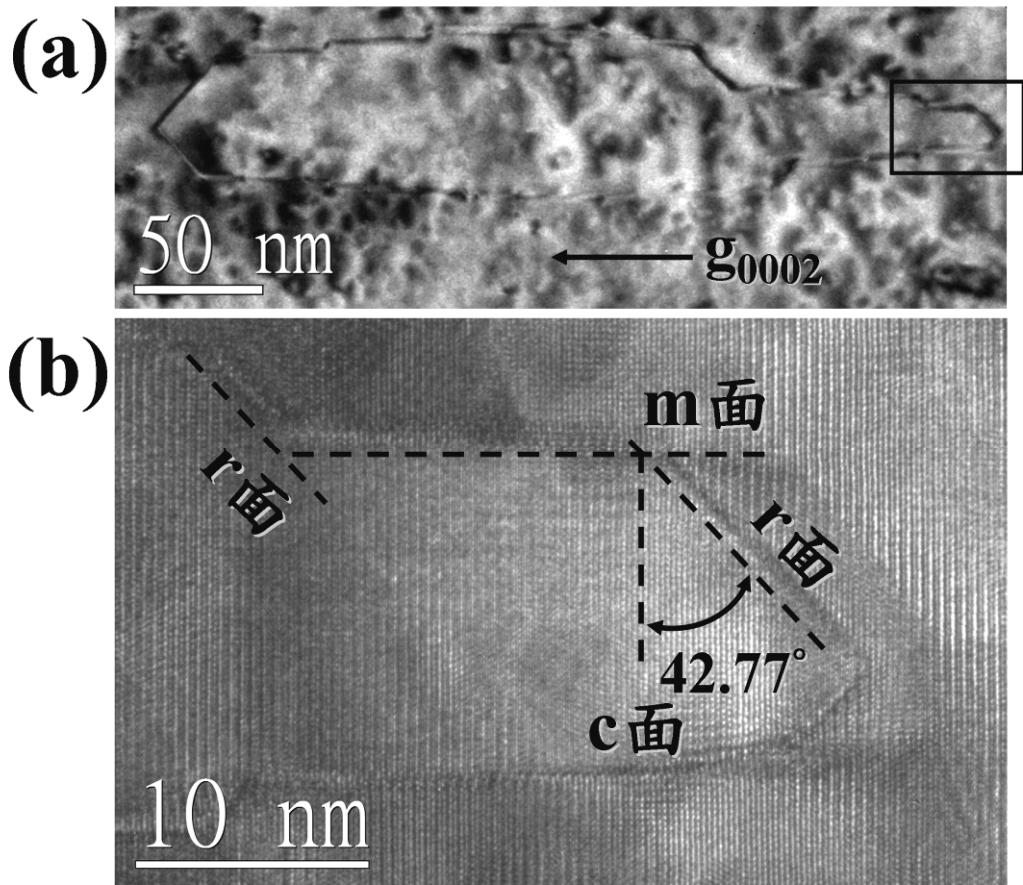


圖 7-36 (a)在偏移區軸 $[1\bar{1}20]_{\text{ZnO}}$ 後，雙電子束繞射條件為 $g=0002$ 下所得 $(13\bar{4}0)$ 面 ZnO 磊晶薄膜之 PVTEM 影像，(b)在區軸 $[1\bar{1}20]_{\text{ZnO}}$ 下所得 $(13\bar{4}0)$ 面 ZnO 磊晶薄膜之 PVTEM 影像，影像範圍為圖(a) 右邊方框所圍之區域

7.3 生長於鋁酸鍍基板上非極性氧化鋅磊晶薄膜中晶體缺陷行為

在根據 TEM 從至少三個互相垂直的軸向觀察非極性 ZnO 磊晶薄膜的結果後，可由每一個 TEM 影像二維空間的投影結果進行拼湊，建構出晶體缺陷在三度空間的分佈行為，其三度空間示意圖如圖 7-37 與 7-38 所示。兩示意圖之各座標如該圖中右下方所標示。

圖 7-37 與圖 7-38 分別代表 m 面與 $(1\bar{3}\bar{4}0)$ 面 ZnO 磊晶薄膜內晶體缺陷行為。在圖 7-37(a)與圖 7-38(a)中，MD1 為釋放 m 面 ZnO 在 a 軸方向因晶格不匹配所造成應變的線缺陷。在磊晶膜中 MD 會隨著薄膜晶體成長延伸至薄膜內部形成 TD，MD1 即為 TD1 之延伸，在 m 面 ZnO 磊晶薄膜中，其布格向量平行 ZnO 之 a 軸($1/3\langle 11\bar{2}0 \rangle$)的 TD 會平躺於 c 面並蜿蜒朝上，如 TD1 所顯示之型態。對於 TD1 而言，不論是在 m 面或 $(1\bar{3}\bar{4}0)$ 面 ZnO 磊晶薄膜中，TD1 線條彎曲後大多數仍會保持與 ZnO 的 m 面或 a 軸接近平行關係，如圖 7-22 與圖 7-31 的 XTEM 所見。而在另一垂直方向，MD2 則為釋放 m 面 ZnO 在 c 軸方向因晶格不匹配所造成應變的線缺陷，TD2 即為 MD2 的延伸，此類布格向量平行 ZnO 之 c 軸($\langle 0001 \rangle$)的 TD 則垂直延伸至薄膜內部，如圖 7-37(a)與圖 7-38(a)中所繪。至於 TD3 則是在磊晶薄膜成核成長過程中所出現之缺陷。而具有最多數量的平面缺陷，BSF，則以平行 ZnO 之 c 面的行為出現於 m 面 ZnO 磊晶薄膜中。

圖 7-37(b)與圖 7-38(b)主要在描述 m 面與 $(1\bar{3}\bar{4}0)$ 面 ZnO 磊晶薄膜中平面缺陷的行為。圖 7-37(b)與圖 7-38(b)中，細鍊線所描繪出平行 c 面之缺陷為 BSFs，而點狀線所描繪出之平面為 m 即 r 面，該平面缺陷代表 SMB。如先前 PVTEM 中所觀察之結果，SMB 中 r 面的長度及數量比起 m 面要來的短也少。而在 SMB 延伸過程中，BSFs 會與其交會。在非極性 ZnO 磊晶薄膜中，SMB 在延伸、轉折及迴轉的行為後可能會形成迴圈，如圖 7-36(a)所示，但其迴圈長度難以估計，因此大部份所觀察到的 SMB 皆只呈現線條狀而非迴圈的形式

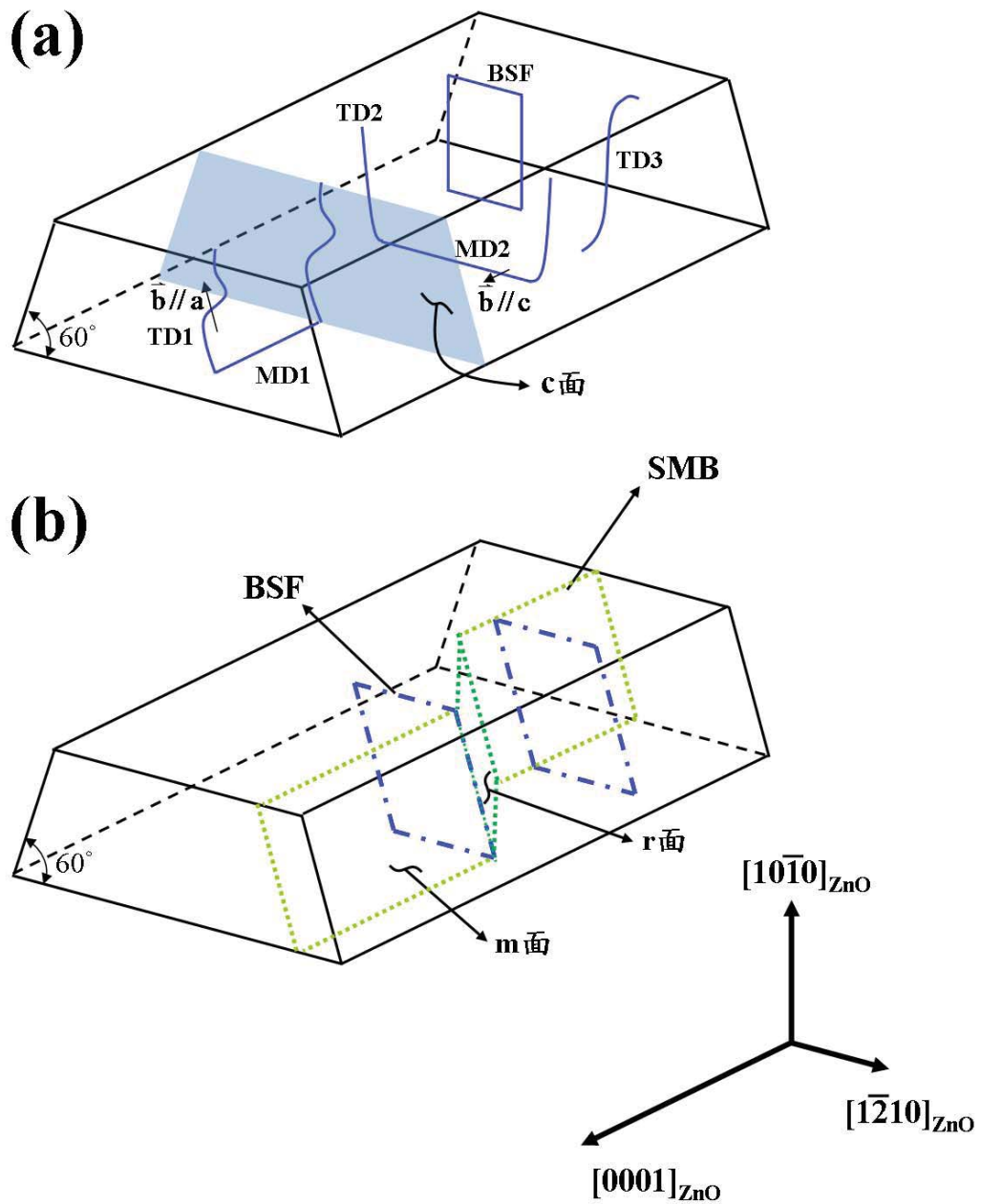


圖 7-37 m 面 ZnO 磊晶薄膜中晶體缺陷行為於三度空間中示意圖，(a)線缺陷與面缺陷，(b)面缺陷行為示意圖

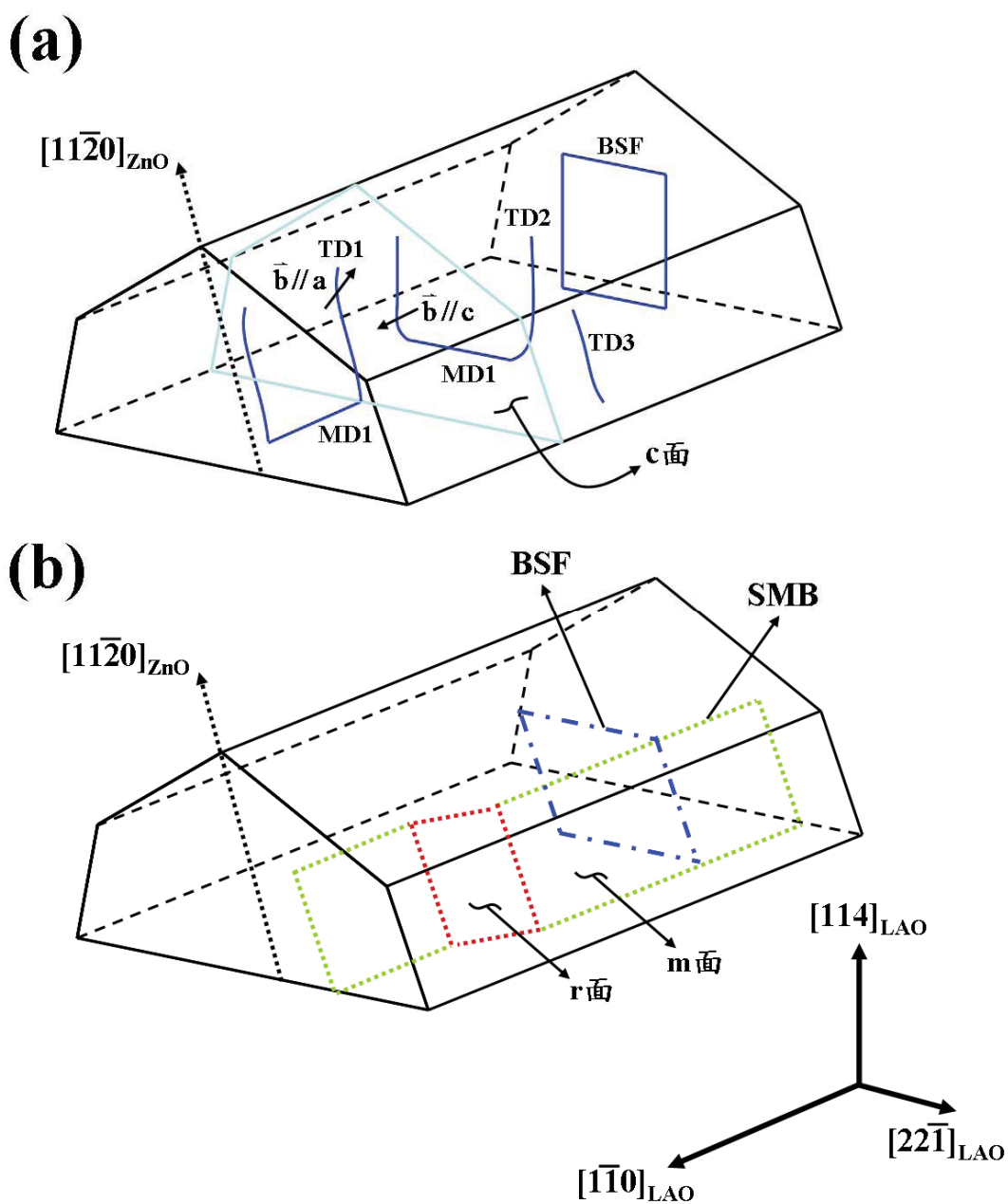


圖 7-38 $(1\bar{1}\bar{2}0)$ 面 ZnO 磊晶薄膜中晶體缺陷行為於三度空間中示意圖，(a)線缺陷與面缺陷，(b)面缺陷行為示意圖

參考文獻

- [7.1] J. E. Northrup, J. Neugebauer, and L. T. Romano, "Inversion Domain and Stacking Mismatch Boundaries in GaN" Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 103

第八章 非極性氧化鋅薄膜之晶體成長機制

在對生長於 LAO 單晶基板上非極性 ZnO 之顯微結構有所瞭解後，可以發現內部結構特性有著一致性。在第二章中已有提過，磊晶薄膜之晶體成長行為可由該薄膜最終所呈現的型態進行推論。在一系列 TEM 的觀察後發現，非極性 ZnO 薄膜中確實存在著一些特殊現象。在本章節中，將對所觀察到 ZnO 之顯微結構進行實驗佐證與反推論。

8.1 非極性氧化鋅 3D 成核島與成長型態

由第六章與第七章中，一系列的 TEM 觀察與分析結果可看出，不管非極性 ZnO 薄膜生長於何種面向的 LAO 基板上，薄膜內部晶體缺陷與界面行為皆與 ZnO 的 c、m 以及 r 面有著極大的關聯。在上述幾個平面中，其中又以 r 面最為特別引人注意。因此本節中便以簡單的薄膜沉積實驗進行佐證，以瞭解非極性 ZnO 磊晶薄膜在由非連續膜成長至連續膜的過程中的表面型態。

8.1.1 薄膜成長與分析

在一般磊晶薄膜成長系統中，已知使用 CVD 所成長之磊晶薄膜會呈現明顯的 3D 晶體成長模式，為了明確的觀察非極性 ZnO 薄膜的 3D 晶粒成長形貌，本實驗使用自組裝的直立式 CVD 沉積系統，該系統如圖 8-1 所繪。系統主反應腔體部份為石英管，該石英管置於一可開關之加熱箱內。氣體管路主要有三條，分別為氮氣、氧氣以及前驅物載流氣體管路。鍍膜設計部份，反應氣體由下往上將欲鍍材料帶入石英管中，基板正面朝下與氣流接觸。以目前技術而言，在 r 面 sapphire 上成長 a 面 ZnO 最為容易，因此選用 r 面 sapphire 單晶作為 ZnO 沉積之基板。ZnO 沉積中，O 的前驅物為高純度的氧氣 (99.999%, O₂)，而 Zn 所使用的前驅物為乙醯丙酮酸鋅 (Zn(C₅H₇O₂)₂ · xH₂O, Zinc Acetylacetonate, Zn(acac)₂)。Zn(acac)₂ 的外觀為白色粉末，其熔點為 135°C~138°C。實驗中 Zn(acac)₂ 所用的載流氣體為高純度氮氣 (99.999%, N₂)。氣體管路與前驅物加熱皆使用加熱帶進行加熱工作。

在薄膜沉積之前，先將 r 面 sapphire 單晶基板置於丙酮中用超音波震盪清洗 20 分鐘，取出後用氮氣槍將基板表面吹乾，接著再置入甲醇中同樣使用超音波震盪 20 分鐘，最後再用氮氣槍吹乾。清洗完之基板隨即置入石英管中。粉末狀之 $\text{Zn}(\text{acac})_2$ 則置於氧化鋁材質之方形鉗鍋中。薄膜沉積前，在爐管升溫至薄膜沉積溫度的過程中，先從單純通氮氣的管路通入流量為 250 sccm 的氮氣二十分鐘，以達淨化石英管中鍍膜氣氛。最後加熱 $\text{Zn}(\text{acac})_2$ 至 130°C ，使其蒸發，由氮氣帶入石英管中。

為比較不同成長時間的 a 面 ZnO 薄膜型態，在此設定兩組鍍膜時間，第一組為 20 分鐘，第二組則為 40 分鐘。薄膜沉積時，氧氣與攜帶前驅物之氮氣流量皆控制在 180 sccm，沉積溫度皆設定於 600°C 。薄膜沉積完畢後，首先使用 X 光繞射儀(X-ray diffraction) 來確定該薄膜所成長之面向，所使用的 XRD 儀器為 Siemens D5000 機台。最後使用 SEM 來觀察兩組試片的 a 面 ZnO 成為連續膜前後之狀況。

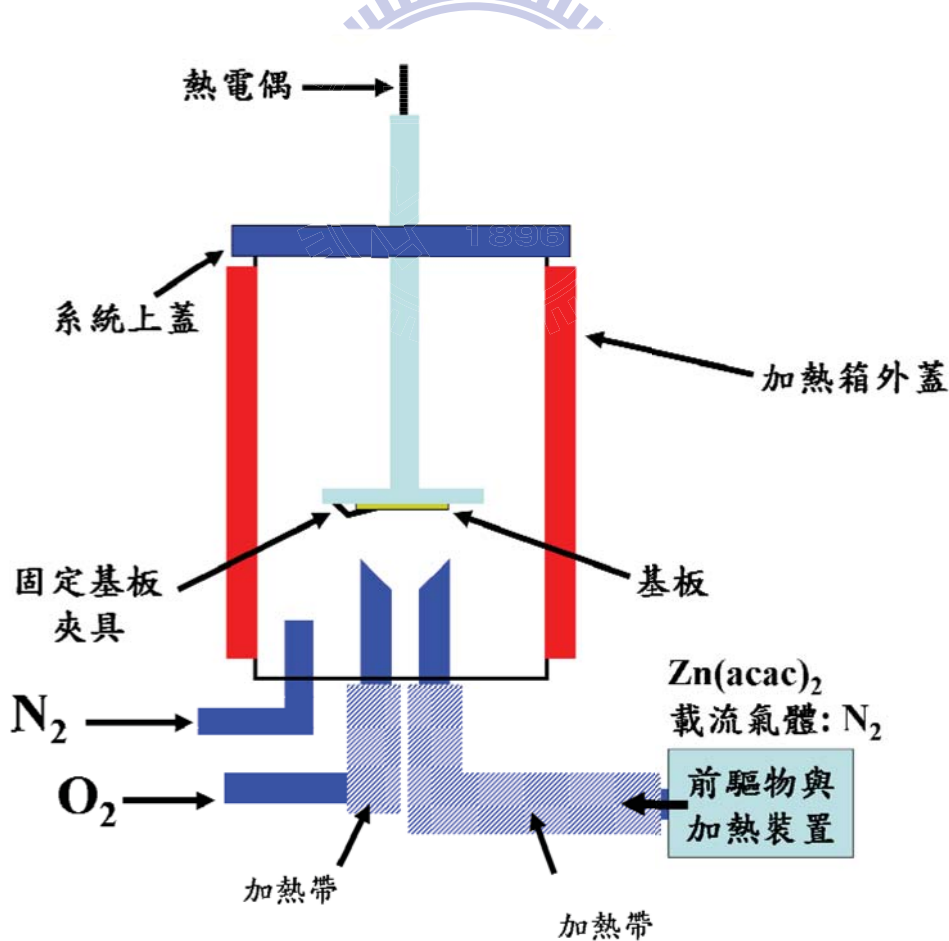


圖 8-1 自組裝直立式 CVD 系統示意圖

8.1.2 非極性氧化鋅成長形貌

圖 8-2(a)與(b)分別為沉積 20 分鐘與 40 分鐘後 r 面 sapphire 上 ZnO 之 XRD 光譜，兩組試片之 XRD 圖譜中除了 $(\bar{2}204)_{\text{sapphire}}$ 的訊號外，ZnO 只具有 56.5° 的 $(11\bar{2}0)$ 面訊號峰。根據 XRD 的結果可以確定兩組生長在 r 面 sapphire 上之 ZnO 皆呈現單純非極性 a 面的晶體方位。為瞭解 ZnO 成為連續膜前後之狀況，採用平面 SEM 進行觀察，其結果如圖 8-3 與圖 8-4 所顯示。圖 8-3(a)~(c) 為不同倍率下所拍攝沉積 20 分鐘後所得 a 面 ZnO 之平面 SEM 照片。由圖中可明顯看出，沉積 20 分鐘後之 a 面 ZnO 尚未成為一連續薄膜，其 ZnO 之 3D 島狀晶粒形貌極為明顯。圖 8-3(b)與(c) 為較高倍率之平面 SEM 照片，a 面 ZnO 的島狀晶粒明顯呈現如屋脊狀形貌，而構成該屋脊狀形貌的兩個主要斜面則為 m 面，而長方形島狀的兩端平面則為 c 面，如圖中虛線所描繪。然而有趣的是，除了 m 面與 c 面外，a 面 ZnO 的 3D 成長晶粒表面多出了一個斜面。在平面 SEM 的觀察下，該觀察方向為 ZnO 的 a 軸，根據幾何投影關係，斜面與 ZnO 的 c 面夾角約 43° ，如圖 8-3(b)與(c) 中所標示。該斜面則與平行 $\pm[0001]_{\text{ZnO}}$ 的 m 面夾角則約 47° ，如圖 8-3(b) 中所標示，而此斜面有一定的存在數量。在圖 8-3(b)與(c) 中虛線所圈之處皆具有相似的現象，以垂直投影的幾何關係可判定該斜面接近 ZnO 的 r 面，且 r 面必會出現在成核島之前後兩端。圖 8-3(d) 為放大島狀晶粒之 SEM 影像，圖中明確標示出個島狀晶粒上各晶面之位置。

圖 8-4(a)與(b) 為成長 40 分鐘後 a 面 ZnO 已成為連續膜之平面 SEM 照片。由圖中可發現該薄膜成長的表面仍為相當粗糙，而 ZnO 晶體接合出的邊界也相當不規則，但其 m 面的形貌仍可清楚看見。同樣根據幾何投影的關係，可以發現圖 8-3(b)與(c) 中斜面 r 面的數量有變少的趨勢，然而其 r 面接合界面仍可清楚判定，如圖 8-4(a)與(b) 中所標示 43° 之關係與虛線圓所圍之處。根據圖 8-3 與圖 8-4 的結果，非極性 ZnO 薄膜成長的過程中，r 面早已在其初始島狀晶粒的表面上形成，而隨著成為連續膜的過程中，r 面的數量或其界面會有減少的趨勢，但並不會完全消失。

對於 ZnO 主要幾個晶面如 a、m 及 c 面的成長與表面能相關性比較已在許多研究文獻中報導[8.1,8.2]，在 ZnO 晶體成長中，主要沿 c 軸成長，最終晶體表面所呈現之晶面

則為能量相對較低之平面。而 a 面能量相對較 c 與 m 面高，因此沿 a 軸之成長速率會較快，最後 a 面的形貌便會消失於 ZnO 晶體的表面。許多 ZnO 奈米結構的研究中，如奈米線或棒，最終其形貌也大多主要由 c 與 m 面構成[8.3, 8.4]。至於磊晶薄膜成長氣氛對於磊晶成長表面的影響部份，美國北卡羅來納州立大學的 Ravi Aggarwal 等人於 2010 年提出相關研究，該團隊使用 PLD 法於矽基板上以氧化鋯鈮(yttria stabilized zirconia, YSZ) 作為緩衝層成長 ZnO 薄膜，該研究結果發現，在磊晶成長溫度設定於 700°C 以上，額外通入的氧分壓高達~70 mTorr 時，該磊晶膜會轉變為單純的 r 面 ZnO 磊晶膜，而在相對低氧分壓時(低於 10 mTorr)，該薄膜則為一般 c 面極性面的 ZnO 磊晶膜[8.5]。由圖 6-14(b) 中可看出，ZnO 的 r 面為半極性面，該面若在高氧氣氛下可成為全氧面的型態，由此可知，氧氣對於 r 面的穩定有著其一定程度的影響。相關文獻的實驗參數與本研究之薄膜成長參數比較，兩者皆使用 PLD 法製備 ZnO 薄膜，且薄膜成長溫度同樣皆設定在 700°C 以上，並都有額外通入氧氣分壓(高於 10 mTorr)，由此可判定本研究薄膜成長過程中，r 面的出現可能是受到額外的氧分壓所導致。再加上使用 CVD 實驗結果的佐證，ZnO 的 r 面在晶體成長過程中會自然出現，而呈現比例之多寡則與製程參數條件有著一定程度的關聯性。

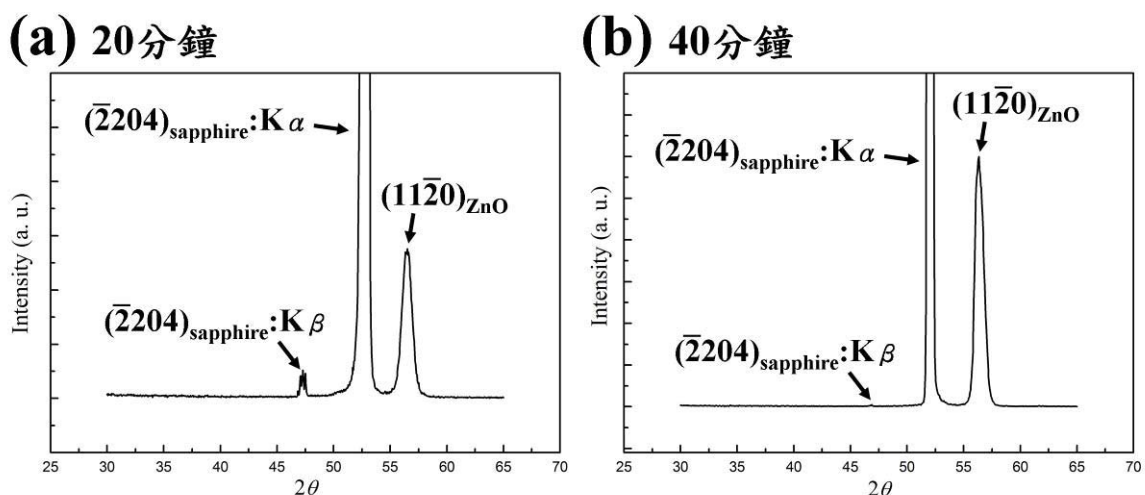


圖 8-2 (a)沉積時間為 20 分鐘後 ZnO 非連續膜之 XRD 與
(b)沉積時間為 40 分鐘之 ZnO 薄膜 XRD 圖形

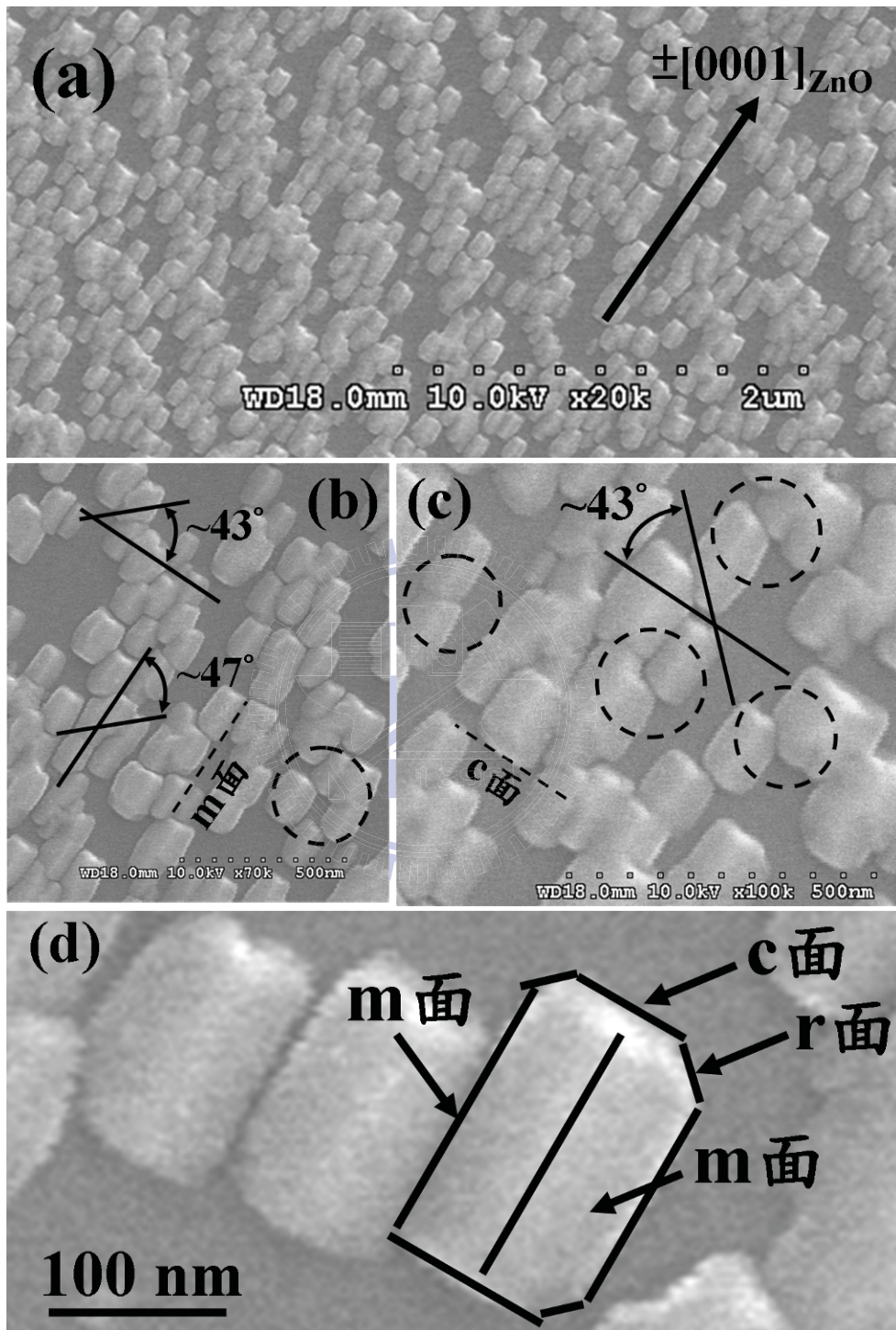


圖 8-3 沉積時間為 20 分鐘之 a 面 ZnO 不同倍率與區域的平面 SEM 影像，
 (a)20000X，(b)70000X 與(c)100000X，(d)放大島狀晶粒之影像

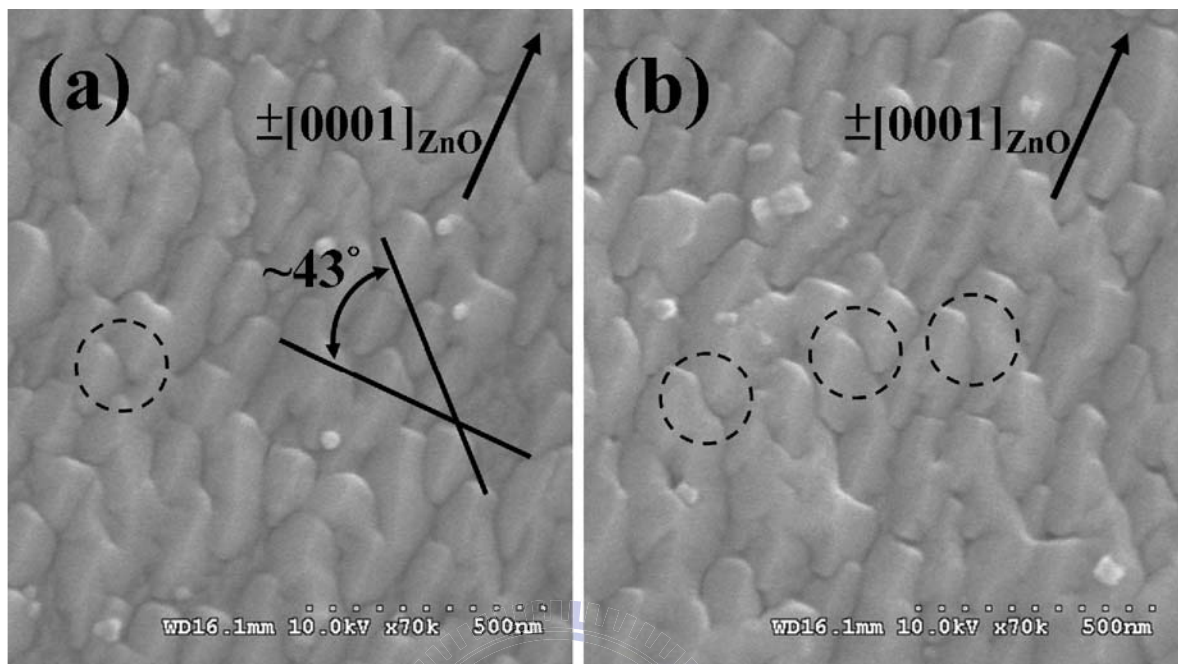


圖 8-4 (a)與(b)沉積時間為 40 分鐘之 a 面 ZnO 不同區域的平面 SEM 影像

8.2 鋁酸鏽上非極性氧化鋅成長機制

藉由實驗佐證與文獻回顧的結果，已可以明瞭 ZnO 島狀晶粒之成長形貌。本節中，主要分為兩部份，首先探討(001)LAO 上 ZnO 晶區之特殊形貌的形成過程。第二部份則討論於(112)與(114)LAO 基板上非極性 ZnO 磊晶薄膜成長機制與其對於缺陷行為的影響。

8.2.1 非極性氧化鋅晶區成長機制

將上述 a 面 ZnO 成核島形貌結果套入 a 面 ZnO 晶區成長於(001)LAO 基板上的狀況進行推論。圖 8-5(a)象徵 ZnO-I 與 ZnO-II 晶區的島狀晶粒尚未接合的狀況，該示意圖投影面為 ZnO 之 a 面與 LAO 的(001)面。圖中兩晶區 c 軸互相垂直，座標如圖 8-5 中所示，而 ZnO-I 與 ZnO-II 之斜面則代表既有之 r 面，且 ZnO 之 r 面接近平行 $\pm[100]_{\text{LAO}}$ 與 $\pm[010]_{\text{LAO}}$

方向。在成長初期兩個晶區之島狀晶粒表面由 m、c 以及 r 面所構成。當晶粒開始長大接合時，由於 ZnO 主要仍以沿 c 軸成長，因此成核島前端的 r 面會先接觸到鄰近垂直的晶粒。當兩個互相垂直的島狀晶粒以接近 r 面或 45°角為界面接合後，晶區剩下的部份則會順其界面繼續成長。最後 ZnO 晶粒成長後接合界面便會形成如圖 8-5(b)中所繪，斜虛線代表晶區界面。至於界面為 r 面雙晶界面或單純平行 $[100]_{\text{LAO}}$ 與 $[010]_{\text{LAO}}$ ，則與兩個 ZnO 晶區是否有鏡射行為有關。

然而，在最初接合時，兩個島狀晶粒是以既有斜面進行接合或者是以晶粒前緣之 c 面去接合另一成核島側壁之 m 面。此一問題可藉由這兩種界面接合平整度進行比較。當兩個互相垂直之島狀晶粒接合之界面垂直各別晶區之 c 面與 m 面時，則必須計算界面兩側之晶格錯配量，其計算如下：

$$\delta = \left| \frac{d_{(1\bar{1}00)} - d_{(0002)}}{d_{(0002)}} \right| \times 100\% = \left| \frac{2.814 - 2.603}{2.603} \right| \times 100\% \approx 8.1\%$$

在該錯配量之下，界面處多餘半平面的平均間距則為：

$$D = d / \delta = 0.2603 \text{ nm} / 0.081 = 3.214 \text{ nm}$$

而以近 45°角所形成的界面，在界面上多餘半平面之平均間距可由圖 6-10(c)中量測，其間距約為 6.045 nm。倘若以 r 面作為界面形成雙晶，界面接合則不會有任何多餘半平面。經過比較後可發現，以垂直 c 或 m 面的型態形成之界面，其高角度界面接合匹配度狀況最差。因此晶區的晶粒成長接合一開始便會以接近 45°角界面的方式接合，後續延伸的晶區會以尋求低能量界面為目標，成長過程中便會繼續以起始的近 45°角界面延伸。因此，圖 8-6(a)中兩個 ZnO-I 晶區與一個 ZnO-II 晶區的接合會繼續朝向斜面接合的方式，該示意圖投影面同樣為 ZnO 之 a 面與 LAO 的(001)面。最終，晶區以斜面接合的模式成長後會形成如圖 8-6(b)中的型態，由該圖可發現 L 字形的形狀圍繞 ZnO-II 晶區。圖 8-6(c)則為最終 TEM 上實際觀察到 a 面 ZnO 晶區的輪廓，近 45°角界面為主要的界面型態。

圖 8-7 為生長在(001)LAO 上 a 面 ZnO 平面 SEM 影像。照片中可看出 ZnO 表面具有許多幾乎互相垂直之線條，如圖中實線所繪之關係，其線條可對應到 ZnO 之 c 軸。在 SEM 影像中可看到各晶區間的關係，雖然 SEM 只呈現最終表面形貌，但薄膜內部晶體

行為多少會影響其最後表面狀況。SEM 影像中仍可大略看見兩晶區之晶界位置，如影像中虛線所標示，其界面與互相垂直之線條呈現約 45°的夾角關係。此一系列結果與第六章中 TEM 之結果相符。

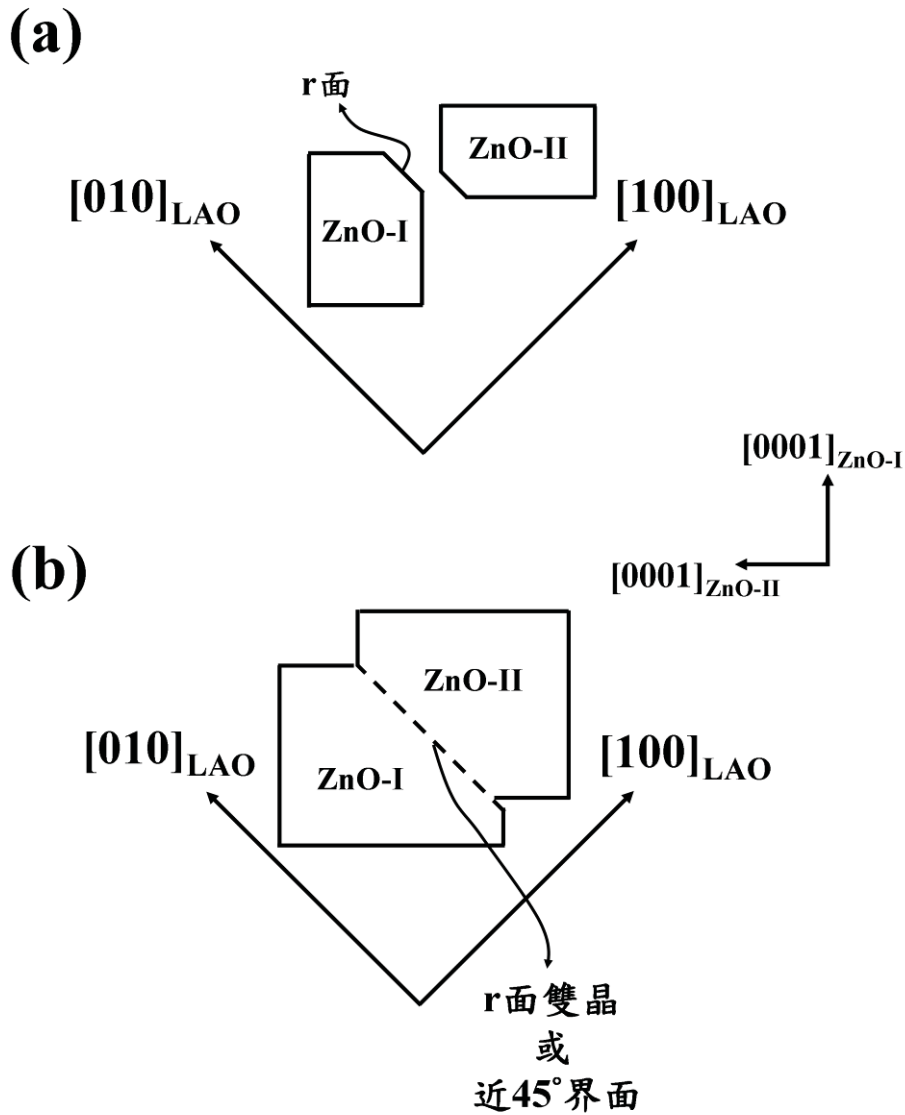


圖 8-5 以 ZnO 的 a 面與 LAO 的(001)面作為投影面所繪之 a 面 ZnO 晶區平面晶粒成長接合示意圖，(a)兩個互相垂直之 a 面 ZnO 晶區島狀晶粒尚未接合，(b)兩個互相垂直 a 面 ZnO 晶區成長接合

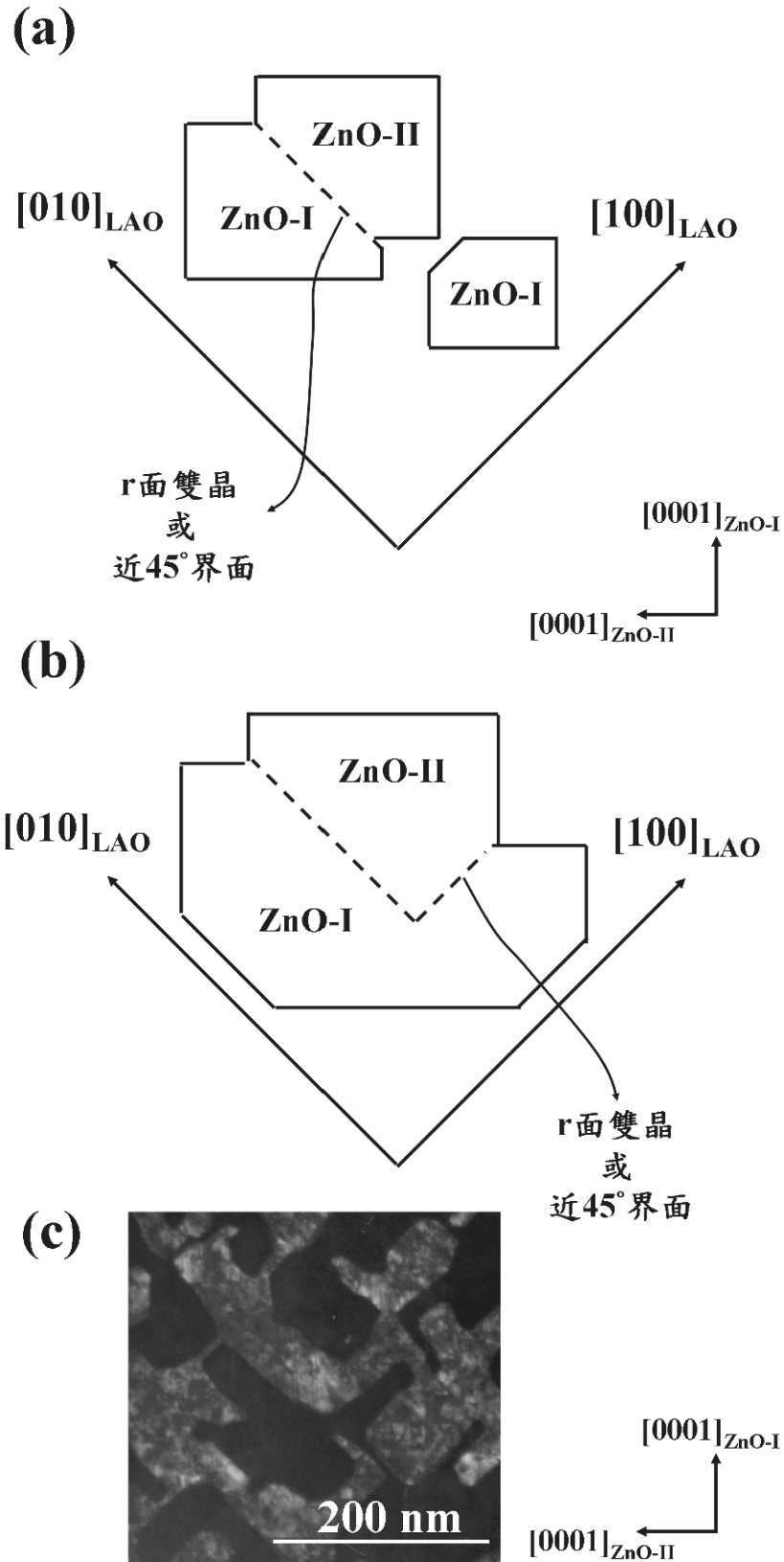


圖 8-6 以 ZnO 的 a 面與 LAO 的(001)面作為投影面所繪之 a 面 ZnO 晶區接合界面示意圖，(a)已接合之兩個 a 面 ZnO 晶區與一獨立 a 面 ZnO 晶區，(b)三晶區完全接合後所形成之 L 字型晶區輪廓與 (c)PVTEM 實際拍攝所得之晶區輪廓影像

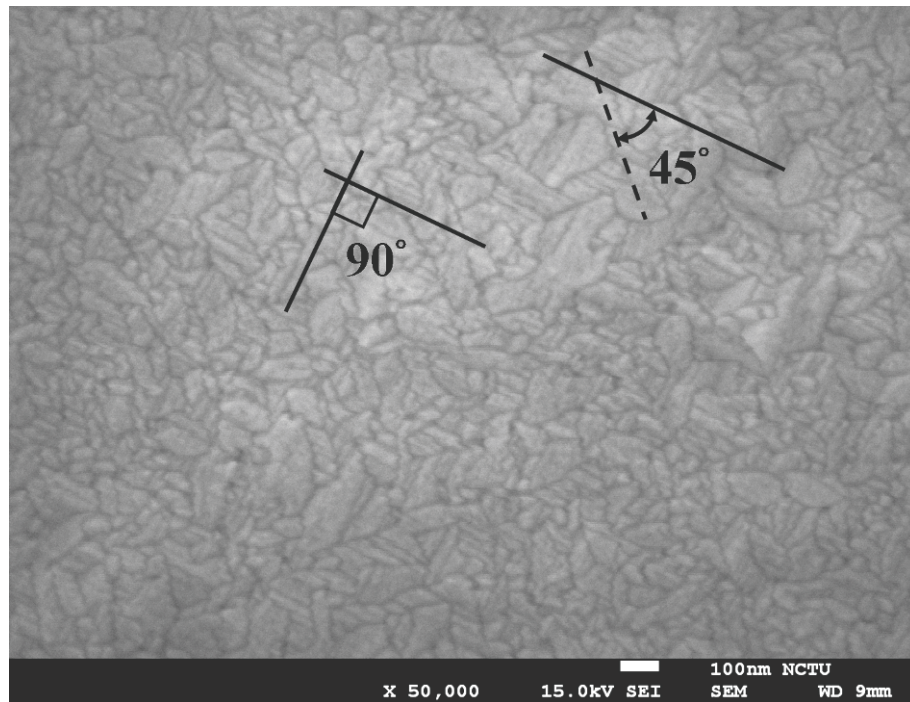


圖 8-7 (001)LAO 上 a 面 ZnO 薄膜平面 SEM 影像

8.2.2 非極性氧化鋅磊晶薄膜成長機制

在根據第七章中 TEM 的結果與先前所得到 ZnO 島狀晶粒成長形貌的結論後，本節探討生長於(112)與(114)LAO 基板上非極性 ZnO 磊晶薄膜的成長機制，並藉由成長機制對應其薄膜內的缺陷行為。

(112)LAO 上之 ZnO 磊晶薄膜：

首先以橫截面來探討(112)LAO 上 ZnO 之成長行為，圖 8-8(a)為在區軸 $[0001]_{\text{ZnO}}$ 下所拍攝之 BF XTEM 影像，圖 8-8(b)則為(112)LAO 基板上 m 面 ZnO 晶粒成長接合橫截面示意圖。已知 ZnO 之成核成長表面形貌主要由 c 與 m 面構成，在圖 8-8(b)中 ZnO 島狀晶粒以半個六邊形示意，其晶粒之三個平邊代表 m 面，示意圖以 ZnO 之 c 面作為投影面。磊晶薄膜成長中，初始晶粒成長的銜接並不會平行且整齊完美的接合，當兩成核島接合具有微量的傾斜或錯合關係時，其接合所造成的小角度晶界會形成差排，如圖

8-8(b)中虛線圓所圈之處，該處會造成後續磊晶薄膜中 TD 的形成，其形成的 TD 則為圖 8-8(b)中之 TD1。當此類差排形成後，其延伸方向主要與薄膜成長方向有關，在 ZnO 結構中 a 軸成長速度較快，晶粒接合後所形成的差排則會順沿其接合面向上延伸，如圖 8-8(b)中 TD1 開始會沿著 $[2\bar{1}\bar{1}0]_{\text{ZnO}}$ 的方向延伸。比較圖 8-8(a)與(b)中標示 TD1 的差排，可發現圖 8-8(a)中 TD1 在薄膜底部會與界面形成約 60° 的夾角關係。

除了島狀晶粒成長接合所造成的 TD，異質界面所形成的 MD 也會延伸至磊晶膜內形成 TD，其現象如圖 8-8(b)中之 TD2。差排的延伸必會終止於晶體表面是一個普遍認知的概念，因此以 m 面 ZnO 為例，由界面所竄出之 TD2 必會朝向晶體表面延伸，因此圖 8-8(b)中 TD2 則會終止於 ZnO 之 m 面。當 m 面 ZnO 磊晶薄膜成為一個較為平整之連續膜後，不管是 TD1 或是 TD2 最終延伸至磊晶薄膜表面後都會與表面形成接近 90° 的關係，該結果則如圖 8-8(a)中標示 TD1 與 TD2 所顯示的行為。而在圖 8-8(a)可發現，m 面 ZnO 表面並非一非常平整的膜面，因此以平面 SEM 進行觀察，如圖 8-9 所示，SEM 影像中顯示出些微隆起的長條狀對比，其線條平行 ZnO 之 c 軸。由此可知非極性 ZnO 磊晶薄膜的成長，最終皆容易殘留如圖 8-8(b)示意圖中 m 面 ZnO 的表面形貌，而其延伸方向主要為平行 c 軸。

接下來以三度空間的概念來探討(112)LAO 上 m 面 ZnO 在晶體成長的過程與其對平面缺陷的影響。圖 8-10(a)與(b)為在(112)LAO 上 m 面 ZnO 成核成長示意圖。圖 8-10(a)中三個平躺的半六邊形柱狀體代表 m 面 ZnO 的島狀晶粒 A~C(ZnO-A~C)，而表面的斜面，方面與梯形面則分別象徵 ZnO 的 r、m 以及 c 面，如圖中所標示。而每個島狀晶粒內部由虛線所圍成的半六邊形代表貫穿晶粒的 BSF。接著，三個島狀晶粒繼續成長最後接合之情形則如圖 8-10(b)所表示。圖 8-10(b)中 ZnO- A 與 ZnO-B 晶粒接合完美，但其表面會留下既有之 m 與 r 面，最後則形成如細鏈線所圍成具有彎折之平面，且該平面與基板表面法線成 30° 夾角關係。接著，島狀晶粒 ZnO-C 同樣會長大並接觸到該細鏈現所圍成之平面，再加上貫穿至島狀晶粒邊界的 BSFs 的影響。最終細鏈線所代表的邊界便會形成所謂的 SMB，其關係可參考圖 7-29。在傾斜 PVTEM 試片 30° 後所觀察到的 SMB 之機制便是如圖 8-10(a)與(b)中所表示。

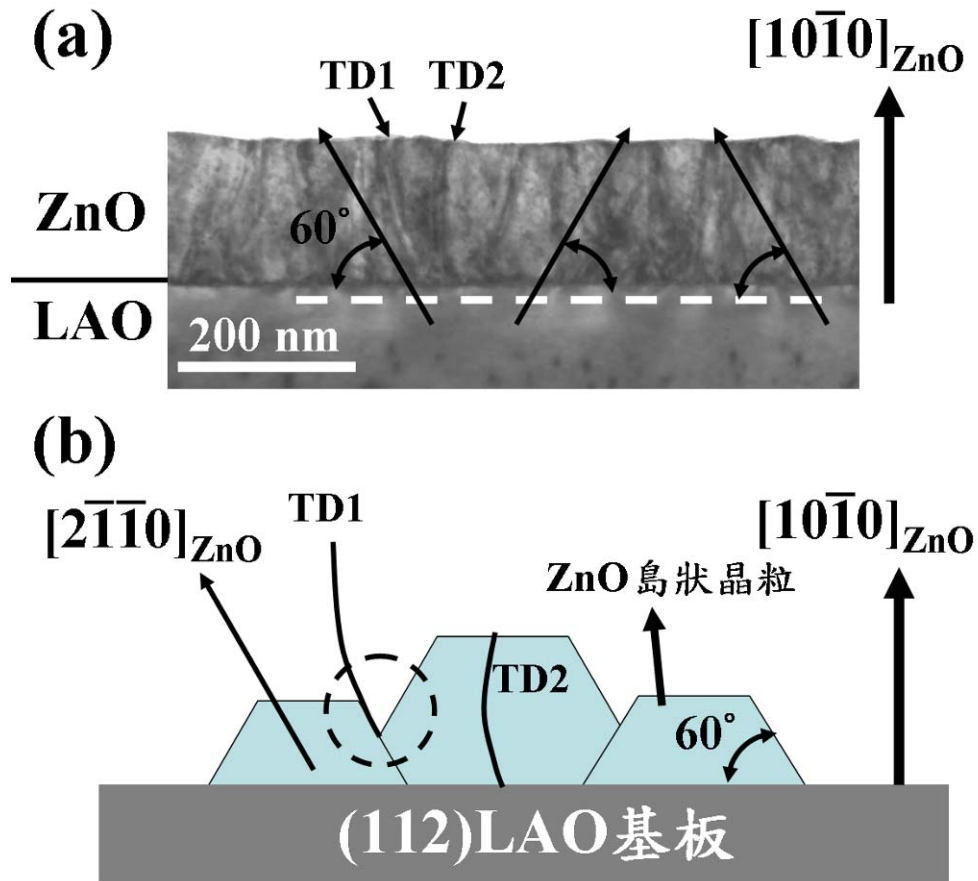


圖 8-8 (a)以區軸 $[0001]_{\text{ZnO}}$ 實際拍攝所得之(112)LAO上 m 面 ZnO 磊晶薄膜 BF XTEM 影像，
 (b)(112)LAO 上 m 面 ZnO 島狀晶粒成長接合橫截面示意圖，投影面為 ZnO 之 c 面

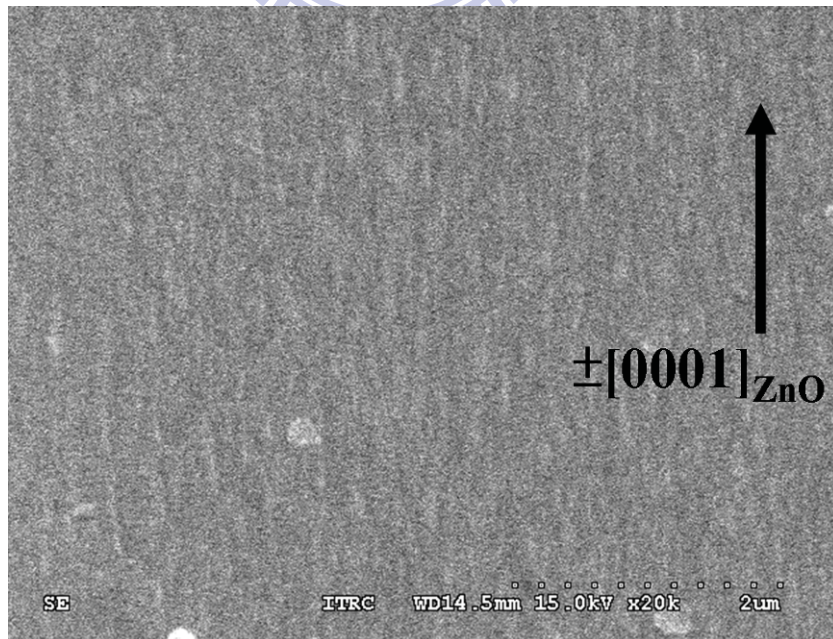


圖 8-9 (112)LAO 上 m 面 ZnO 磊晶薄膜平面 SEM 影像

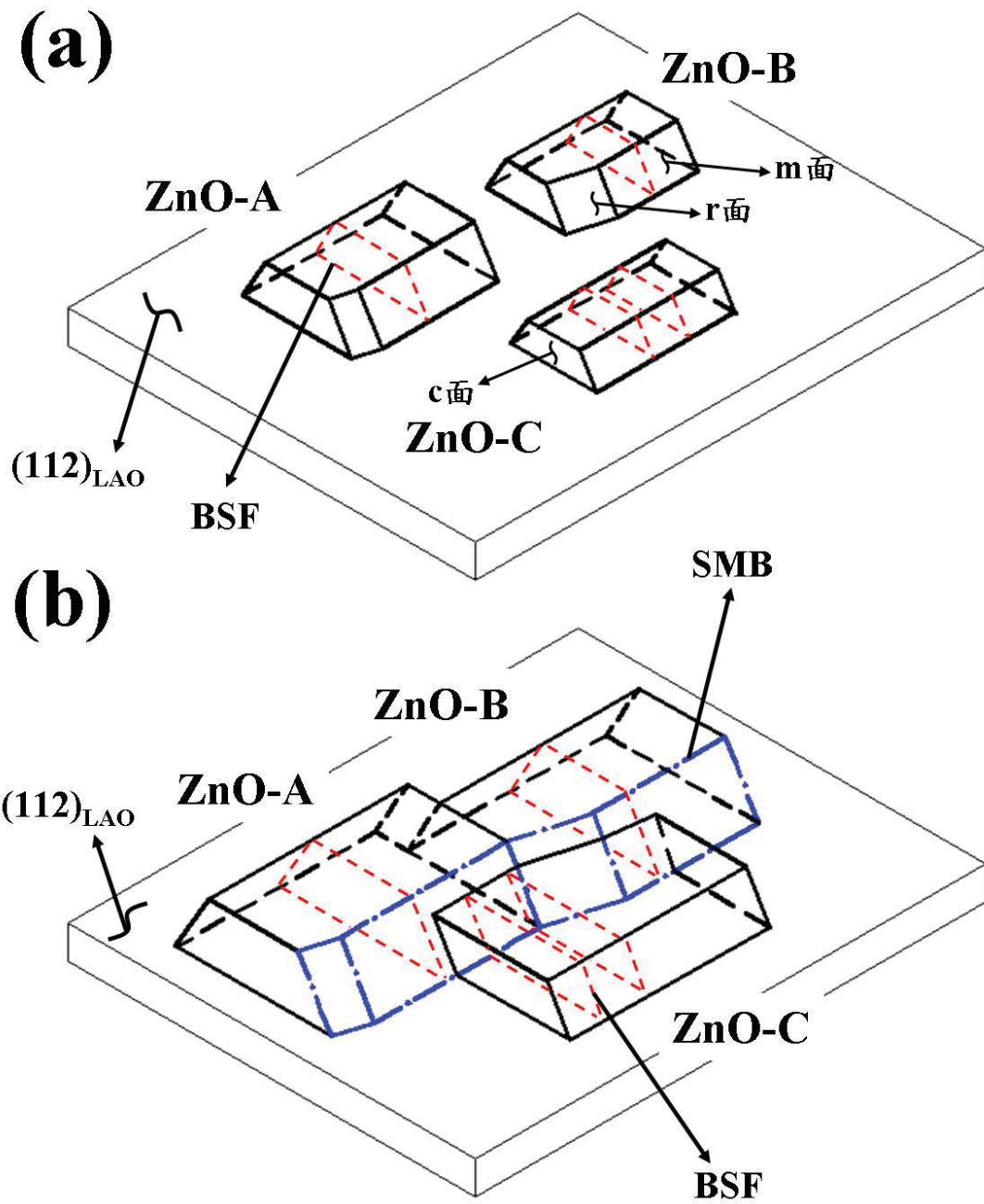


圖 8-10 $(112)_{\text{LAO}}$ 上 m 面 ZnO 晶體成長三度空間立體投影示意圖，(a)三獨立 m 面 ZnO 島狀晶粒尚未接合與(b) m 面 ZnO 晶粒成長接合示意圖

(114)LAO 上之 ZnO 磊晶薄膜：

首先同樣先以橫截面來探討(114)LAO 上 ZnO 之成長行為。圖 8-11(a)為在區軸 $[0001]_{\text{ZnO}}$ 下所拍攝的 BF XTEM 影像。根據前幾章 TEM 的結果，可建構出圖 8-11(b)中 (114)LAO 基板上 $(1\bar{3}\bar{4}0)$ 面 ZnO 島狀晶粒成長接合橫截面示意圖，圖中此傾斜的六邊形代表 ZnO 的晶粒。該圖中 ZnO 島狀晶粒四個平邊則代表 ZnO 之 m 面。在(114)LAO 上，ZnO 的 $[1\bar{1}\bar{2}0]$ 方向與基板夾角為約 74° ，而與 LAO 的 $[114]$ 方向有約 16° 的夾角。

以圖 8-11(b)中的 TD1 而言，其形成主要來自於晶粒成長後接合的結果，如圖中虛線圓所圈起之處，TD1 形成後便會沿磊晶薄膜成長方向延伸，即 ZnO 的 $[1\bar{1}\bar{2}0]$ 方向。比較圖 8-11(a)與(b)中標示 TD1 的差排，可以發現，此種差排與其島狀晶粒的型態有著明顯的關聯。在圖 8-11(a)中 ZnO 薄膜中標示 TD1 的差排在底部與界面的夾角同樣呈現 74° 的關係，且其關係可延伸至薄膜表面，同樣的結果也可見圖 7-31(b)。接著來看圖 8-11(b)中由 MD 所延伸出的 TD2，界面所竄出之差排同樣會朝向晶體表面延伸，其 TD2 的終端便會與晶體表面的 m 面交會。圖 8-11(b)中的 TD2 同樣可對應至圖 8-11(a)實際上所拍攝之 BF XTEM 影像中所標示 TD2 的差排。而這些非垂直向上延伸的 TD 與在先前 (112)LAO 上 m 面 ZnO 中的例子相同，此類差排主要為平躺在 ZnO 的 c 面朝向某些特定方向彎延，並具有布格向量為 $1/3 \langle 1\bar{1}\bar{2}0 \rangle$ 。

由於 ZnO 的 $(1\bar{3}\bar{4}0)$ 面是一個較為特殊的晶面，然而在圖 8-11(a)中 BF XTEM 可看到薄膜表面有接近平面的形貌出現，在此便對較為平整的表面進行 HR XTEM 的觀察，如圖 8-12(a)所示。圖 8-12(b)為圖 8-12(a)之 FFT 圖形，對應比較之關係如圖 8-12(a)中所標示，ZnO 的 $[1\bar{1}\bar{2}0]$ 方向與薄膜表面法線方向具有夾角約 16° ，此結果與先前 XTEM 與 SAD 圖形結果一致。圖 8-12(c)為表面區域的放大圖，由晶格影像可判斷出 ZnO 表面大部份仍然是由許多微小的 m 面所構成，單純的 $(1\bar{3}\bar{4}0)$ 面位居少數。對於該特殊表面的探討，可使用圖 8-13 的模型示意，圖中實線所為成的六邊形為 ZnO 的單位晶胞，兩條平行的斜虛線代表 ZnO 的 m 面，由圖中可發現， $(1\bar{3}\bar{4}0)$ 面可視為兩個 m 面延伸至表面的端點所連成的平面，圖 8-13 之示意圖可與圖 8-12(c)晶格影像對應。然而對於(114)LAO 上的 ZnO 而言，其表面型態大致上可由圖 8-11(b)的示意圖看出，其最終表面雖接近 ZnO 的

(13 $\bar{4}$ 0)面，但由晶體成長示意圖與圖 7-31 可看出，薄膜頂端會殘留六邊形尖端所形成屋脊狀的表面形貌。圖 8-14 為(114)LAO 上(13 $\bar{4}$ 0)面 ZnO 磊晶薄膜平面 SEM 影像，圖中可看出沿 ZnO 的 c 軸具有許多對比明顯的條紋。最後薄膜表面的形貌可比較(112)與(114)LAO 上 ZnO 的平面 SEM 影像，可看出(13 $\bar{4}$ 0)面 ZnO 磊晶薄膜表面的條紋形貌較為明顯，其結果主要是由 ZnO 晶體成長形貌所造成。

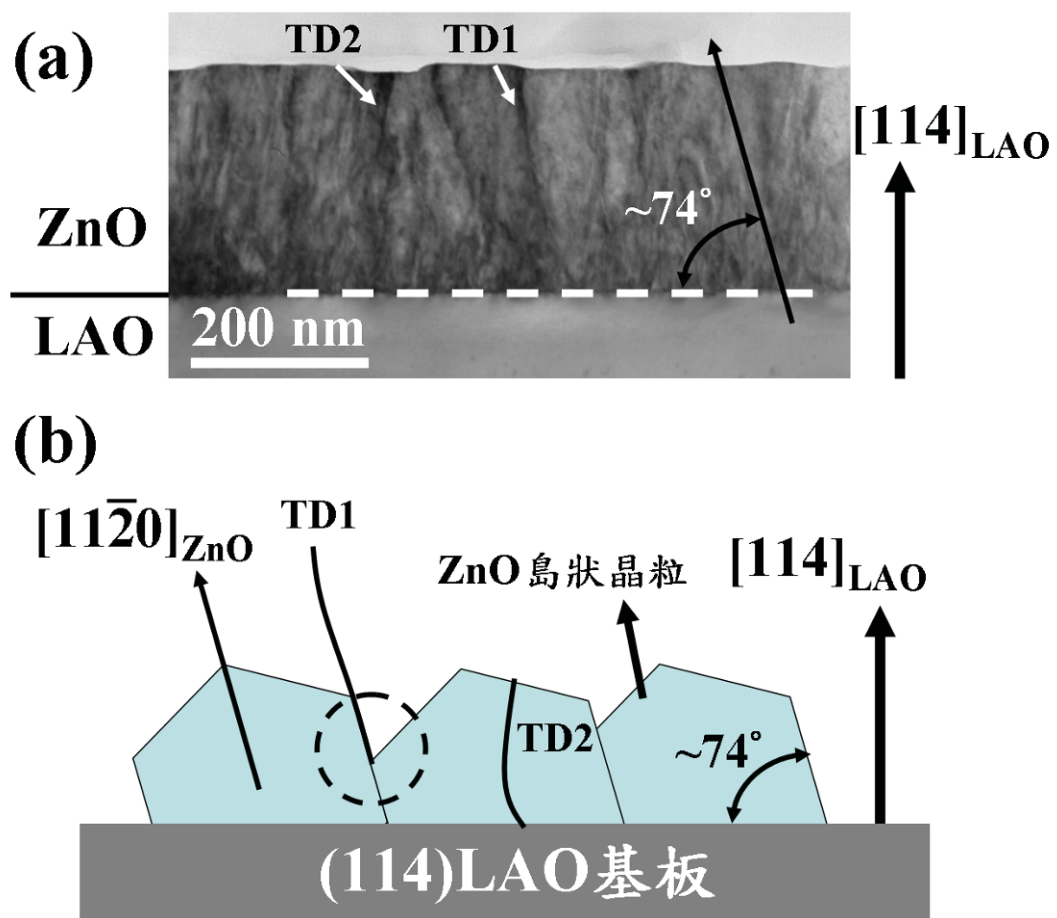


圖 8-11 (a)以區軸 $[0001]_{\text{ZnO}}$ 實際拍攝所得之(114)LAO 上(13 $\bar{4}$ 0)面 ZnO 磊晶薄膜 BF XTEM 影像，(b) (114)LAO 上(13 $\bar{4}$ 0)面 ZnO 島狀晶粒成長接合橫截面示意圖，投影面為 ZnO 之 c 面

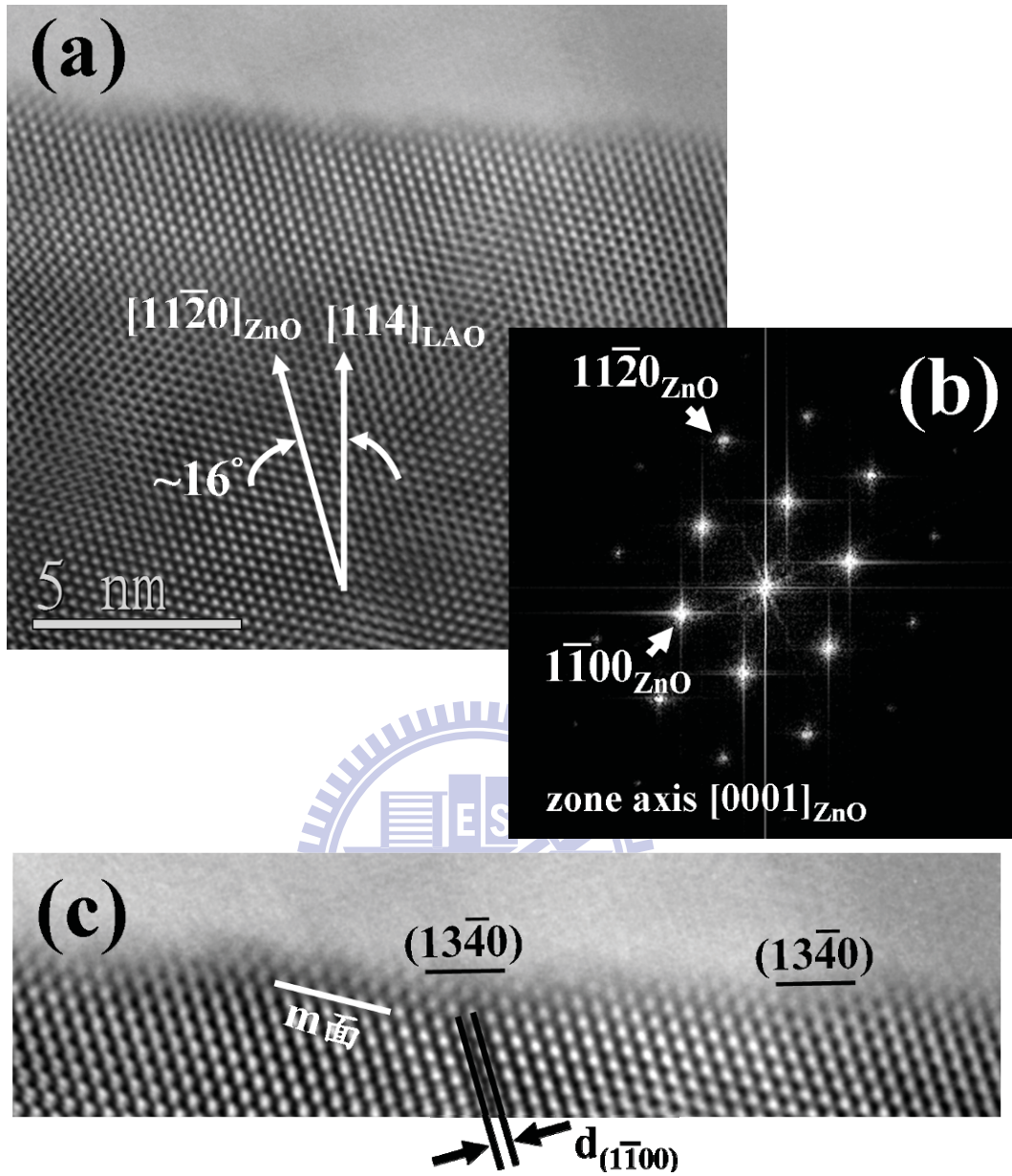


圖 8-12 (a)以區軸 $[0001]_{\text{ZnO}}$ 拍攝所得之(114)LAO上 (1340) 面 ZnO 磊晶薄膜表面 HR XTEM 影像，(b)為(a)之相對應 FFT 圖形，(c)為放大圖(a)右放方平整面區域之 HR XTEM 影像

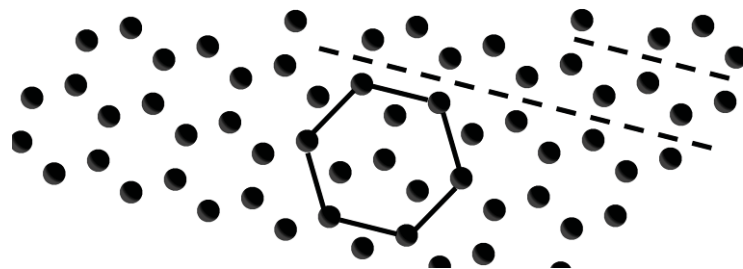


圖 8-13 以以區軸 $[0001]_{\text{ZnO}}$ 投影所得之 ZnO 原子排列關係示意圖(結構示意圖由 CrystalMaker 建立)

在結合 TEM 與橫結面示意圖的結論之後，最終便以三度空間立體示意圖來呈現 (114)LAO 上 $(1\bar{3}\bar{4}0)$ 面 ZnO 磊晶薄膜成長過程的形貌，如圖 8-15(a)與(b)。圖 8-15(a)中以平躺且傾斜之六方柱描繪出兩個 ZnO 島狀晶粒的形貌，島狀晶粒 ZnO-A 與 ZnO-B 表面同樣由 m、c 以及 r 面構成。在 ZnO-A 晶粒內部虛線描繪的半六邊形為一個貫穿晶粒的 BSF。兩個 ZnO 島狀晶粒長大後必會互相接合，其接合示意圖則如圖 8-15(b)所表示。由於 ZnO-A 晶粒較 ZnO-B 晶粒大，當 ZnO-B 晶粒碰觸到 ZnO-A 晶粒時，其成長便沿 ZnO-A 晶粒邊緣生長。而島狀晶粒 ZnO-B 在成長的過程中也會出現 BSF，如圖 8-15(b)中 ZnO-B 內部虛線所圍成之區域。長大後之島狀晶粒 ZnO-A 的邊緣仍會具有由 m 與 r 面所構成的彎折平面，該平面便成為兩晶粒接合後的界面，再加上該界面兩側島狀晶粒內的 BSFs 的影響，最後便形成 PVTEM 所觀察到的 SMB，其平面與 $[1\bar{1}\bar{2}0]_{\text{ZnO}}$ 方向平行。在(114)LAO 上的 ZnO 整體晶體成長方位關係則如同圖 8-11(b)所標示。

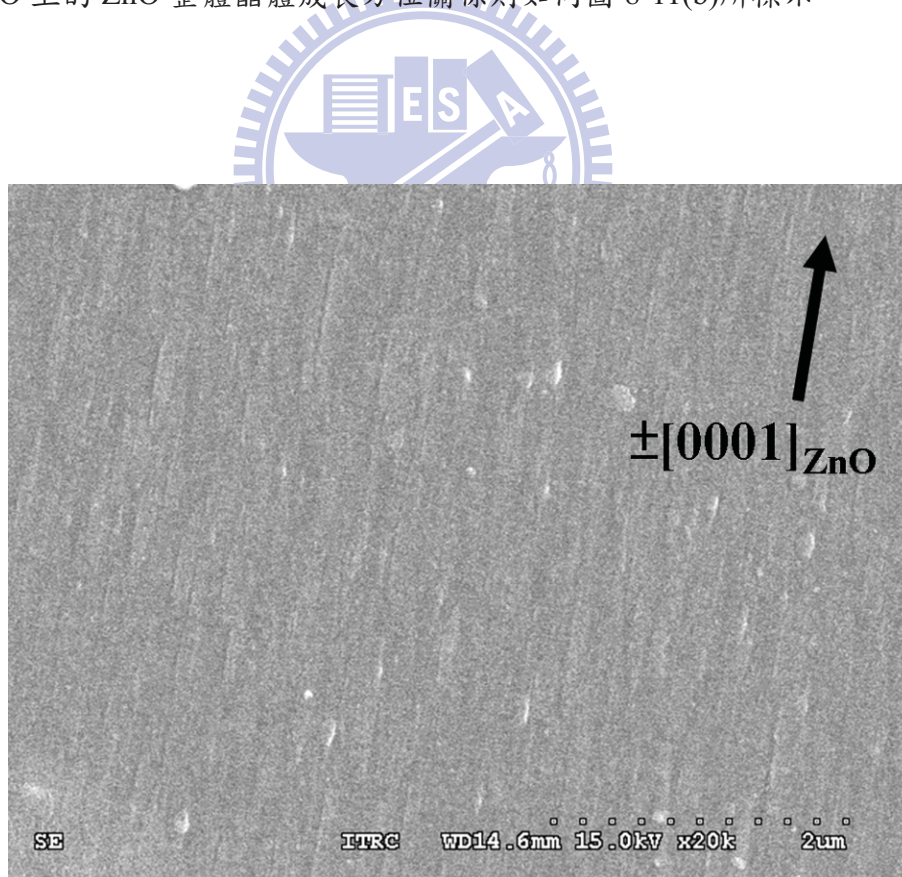


圖 8-14 (114)LAO 上 $(1\bar{3}\bar{4}0)$ 面 ZnO 磊晶薄膜平面 SEM 影像

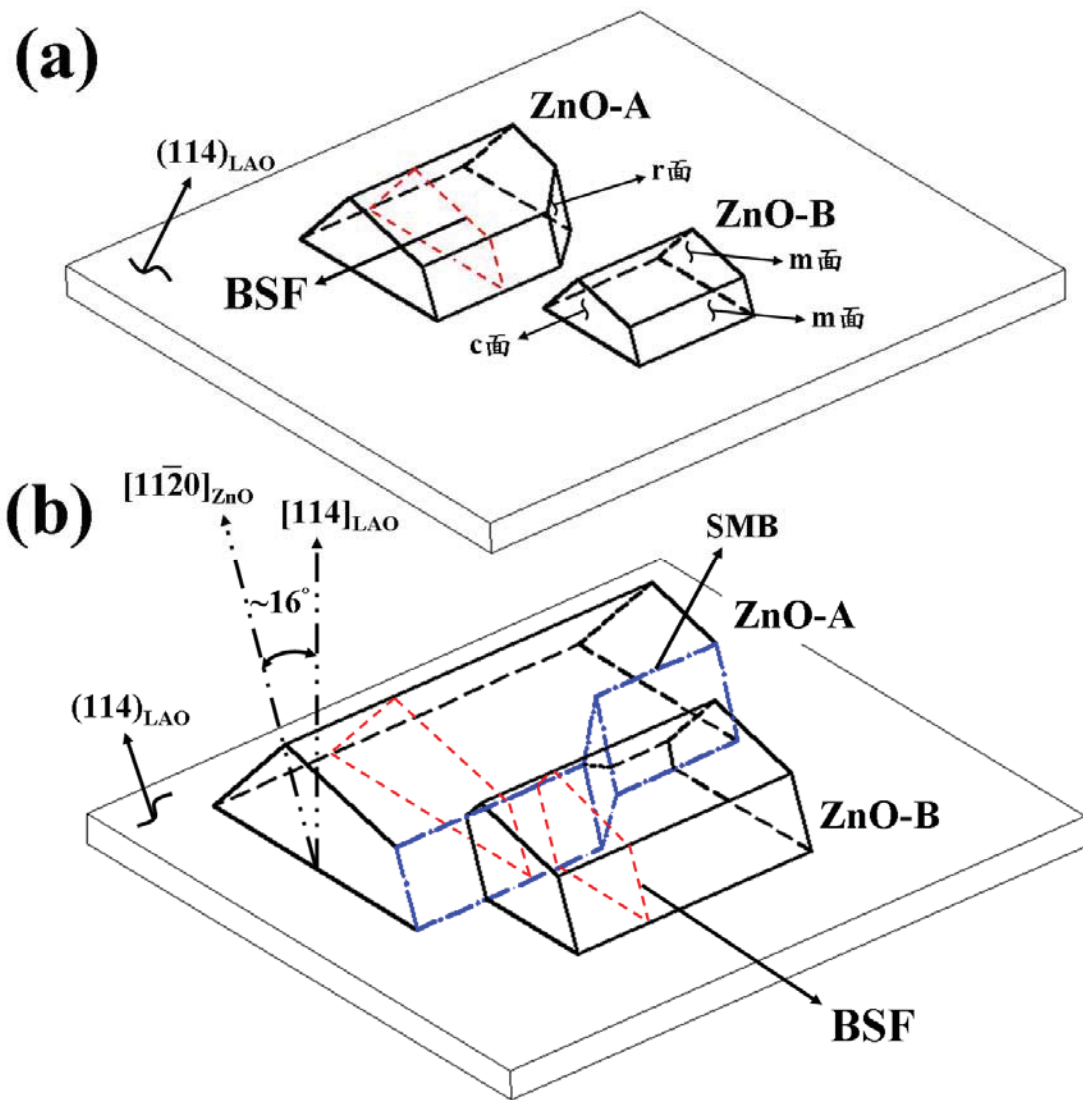
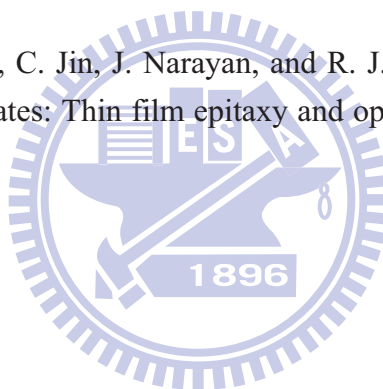


圖 8-15 (114)LAO 上 $(1\bar{3}\bar{4}0)$ 面 ZnO 晶體成長三度空間立體投影示意圖，
 (a)兩獨立 ZnO 島狀晶粒尚未接合與(b)ZnO 島狀晶粒成長接合示意圖

参考文献

- [8.1] C. Wöll, “The chemistry and physics of zinc oxide surfaces” *Prog. Surf. Sc.* **82** (2007) 55
- [8.2] J. W. Lee, S. K. Han, S.-K. Hong, and J. Y. Lee, “*Investigation of initial growth and very thin (11 $\bar{2}$ 0) ZnO films by cross-sectional and plan-view transmission electron microscopy*” *Appl. Surf. Sci.* **256** (2010) 1849
- [8.3] Z. R. Tian, J. A. Voigt, J. Liu, B. Mckenzie, M. J. Mcdermott, M. A. Rodriguez, H. Konishi, and H. Xu, “*Complex and oriented ZnO nanostructures*” *Nature Materials* **2** (2003) 821
- [8.4] J. B. Baxter, F. Wu, and E. S. Aydil, “*Growth mechanism and characterization of zinc oxide hexagonal columns*” **83** (2003) 3797
- [8.5] R. Aggarwal, H. Zhou, C. Jin, J. Narayan, and R. J. Narayan, “*Semipolar r-plane ZnO films on Si(100) substrates: Thin film epitaxy and optical properties*” *J. Appl. Phys.* **107** (2010) 113530



第九章 結論

根據 TEM 分析生長於(001)、(112)與(114)LAO 單晶基板上的非極性 ZnO 薄膜之結果顯示，於(001)LAO 上的 ZnO 薄膜為由兩組互相垂直的 a 面 ZnO 晶區所構成。以(112)與(114)LAO 作為基板可獲得 m 面與(1340)面 ZnO 磊晶薄膜。各面向之 LAO 與非極性 ZnO 薄膜之晶體方位關係與晶格錯配量如下：

(001)LAO 與 ZnO 晶區：

晶體方位：

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 $(11\bar{2}0)_{\text{ZnO-I}} // (001)_{\text{LAO}}$

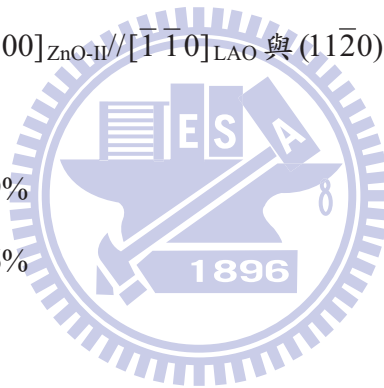
第二組晶區：ZnO-II

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

晶格錯配量：

平行 ZnO 之 c 軸方向：2.89%

垂直 ZnO 之 c 軸方向：4.96%



(112)LAO 與 ZnO 磊晶薄膜：

晶體方位：

$[0001]_{\text{ZnO}} // [\bar{1}10]_{\text{LAO}}$ 、 $[1\bar{2}10]_{\text{ZnO}} // [\bar{1}\bar{1}0]_{\text{LAO}}$ 與 $(10\bar{1}0)_{\text{ZnO}} // (112)_{\text{LAO}}$ 。

晶格錯配量：

平行 ZnO 之 c 軸方向：2.89%

垂直 ZnO 之 c 軸方向：1.04%

(114)LAO 與 ZnO 磊晶薄膜：

晶體方位：

$[0001]_{\text{ZnO}} // [\bar{1}10]_{\text{LAO}}$ 而 $(13\bar{4}0)_{\text{ZnO}}$ 與 $(114)_{\text{LAO}}$ 平面間夾角約為 0.5° 。

晶格錯配量:

平行 ZnO 之 c 軸方向: 2.89%

垂直 ZnO 之 c 軸方向: 2.98%

在(001)LAO 上的 a 面 ZnO 晶區顯微結構方面，ZnO 晶區以柱狀晶結構向上成長，而在平面方向 ZnO 晶區的成長呈現 L 字型的輪廓，其 L 字型的雙臂生長延伸的方向與 ZnO 的 c 軸呈現 45°的夾角關係。兩互相垂直晶區的界面主要以接近 45°角的界面與 r 面雙晶界面組合而成，而在單一個晶區內的界面則為 IDB。

對於非極性 ZnO 磊晶薄膜與 LAO 基板的異質界面結構行為而言，經過不同結構所進行的模擬結果顯示，異質界面結構的型態應該並非是一個絕對固定的型態。而同一個系統內的異質界面具有一種以上的結構，其主要是由於異質磊晶界面的缺陷所影響。

非極性 ZnO 薄膜內部差排主要為具有布格向量為 $1/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$ 與 $\langle 0001 \rangle$ 的 TDs。在 (001)LAO 上的 a 面 ZnO 薄膜中 TDs 皆由薄膜與基板界面垂直向上延伸貫穿至薄膜表面。對於(112)與(114)LAO 上的非極性 ZnO 磊晶薄膜而言，具有布格向量為 $1/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$ 的 TDs 大多平躺於 ZnO 的 c 面，並呈現蜿蜒向上的型態。

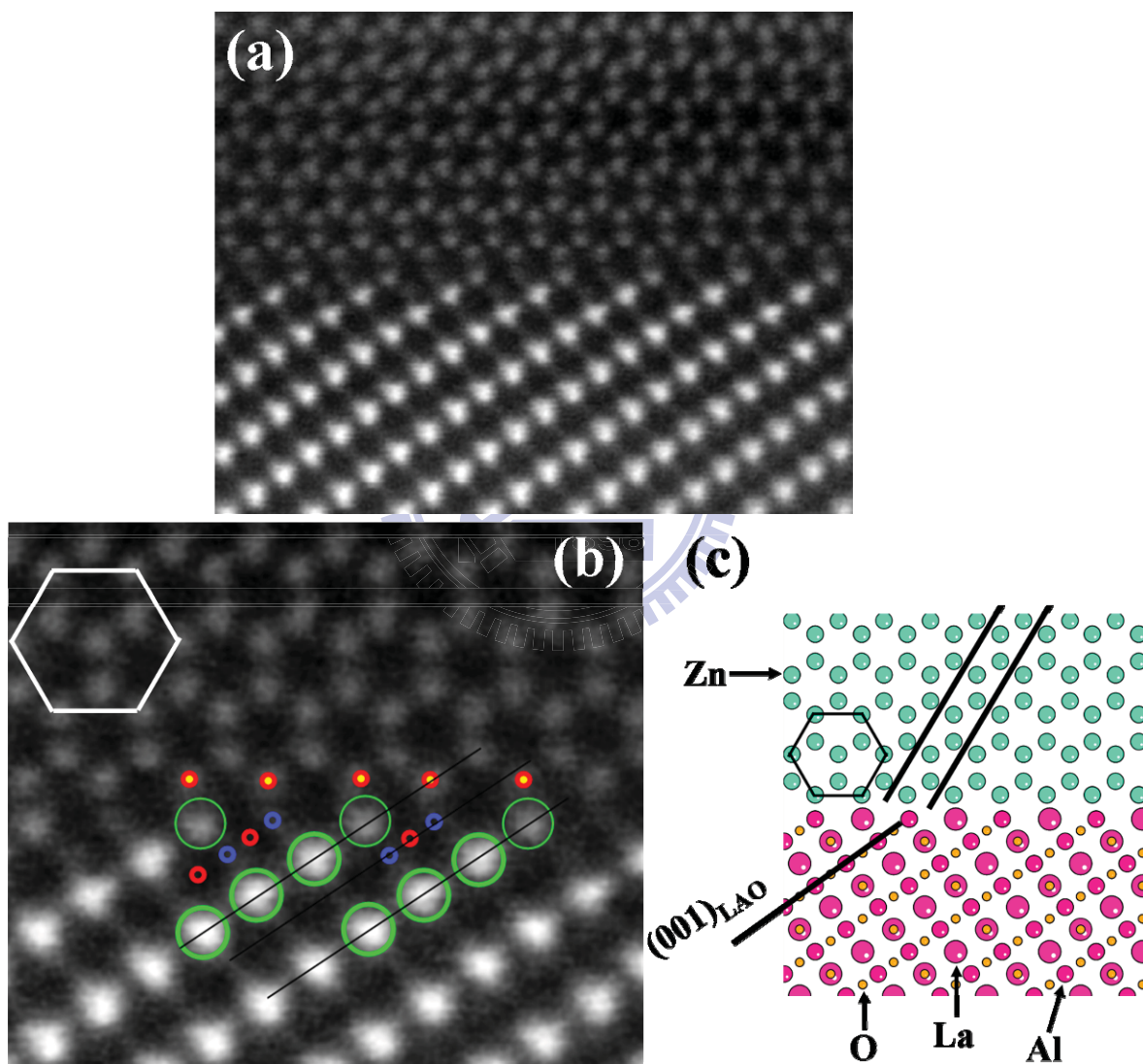
非極性 ZnO 薄膜中為數最多的平面缺陷為具有位移向量為 $1/6 \langle 20\bar{2}3 \rangle$ 的 I_1 型式的 BSFs。BSF 與 MD 皆可於 ZnO 與 LAO 間的異質界面上生成，而異質磊晶界面的 BSF 在某種程度上可釋放異質磊晶晶格不匹配在界面上所造成的應力。

除了 BSF 之外，非極性 ZnO 薄膜內另外具有位移向量平行 c 軸的 SMB 平面缺陷。非極性 ZnO 薄膜中的 SMB 是由 m 面與 r 面串連組成，SMB 會在薄膜內迴轉與形成一迴路。SMB 的形成是來自於非極性 ZnO 成長晶粒錯位接合後的結果。

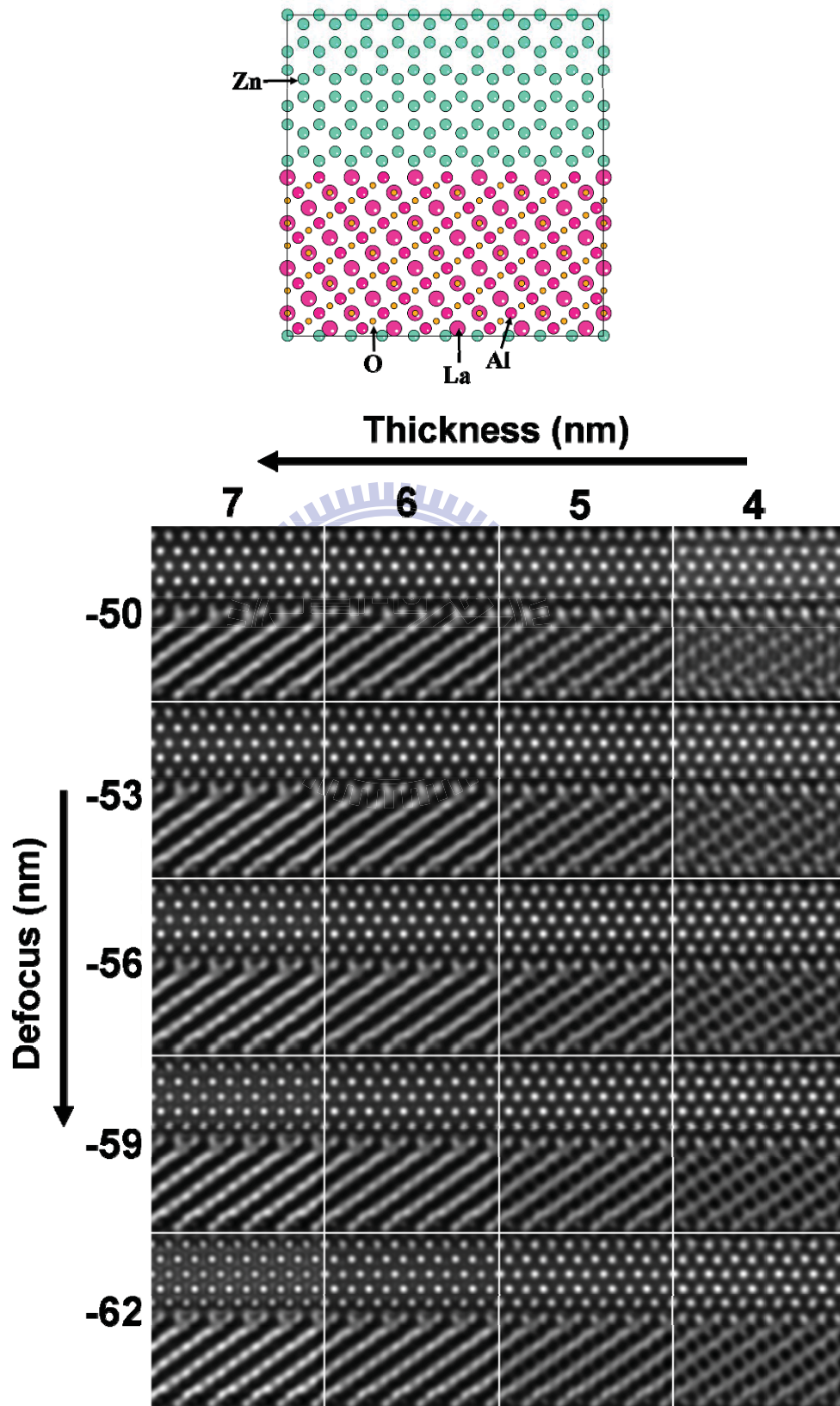
非極性 ZnO 島狀晶粒表面主要由 m 面與 c 面構成，而在有些島狀晶粒前緣會出現 r 面，非極性 ZnO 晶粒成長的外觀形貌呈現屋脊狀的形貌。非極性 ZnO 島狀晶粒向上成長方向主要以 a 軸為主，成為連續膜後，表面的條紋形貌主要是受到其晶粒屋脊狀尖端的影響。

附錄

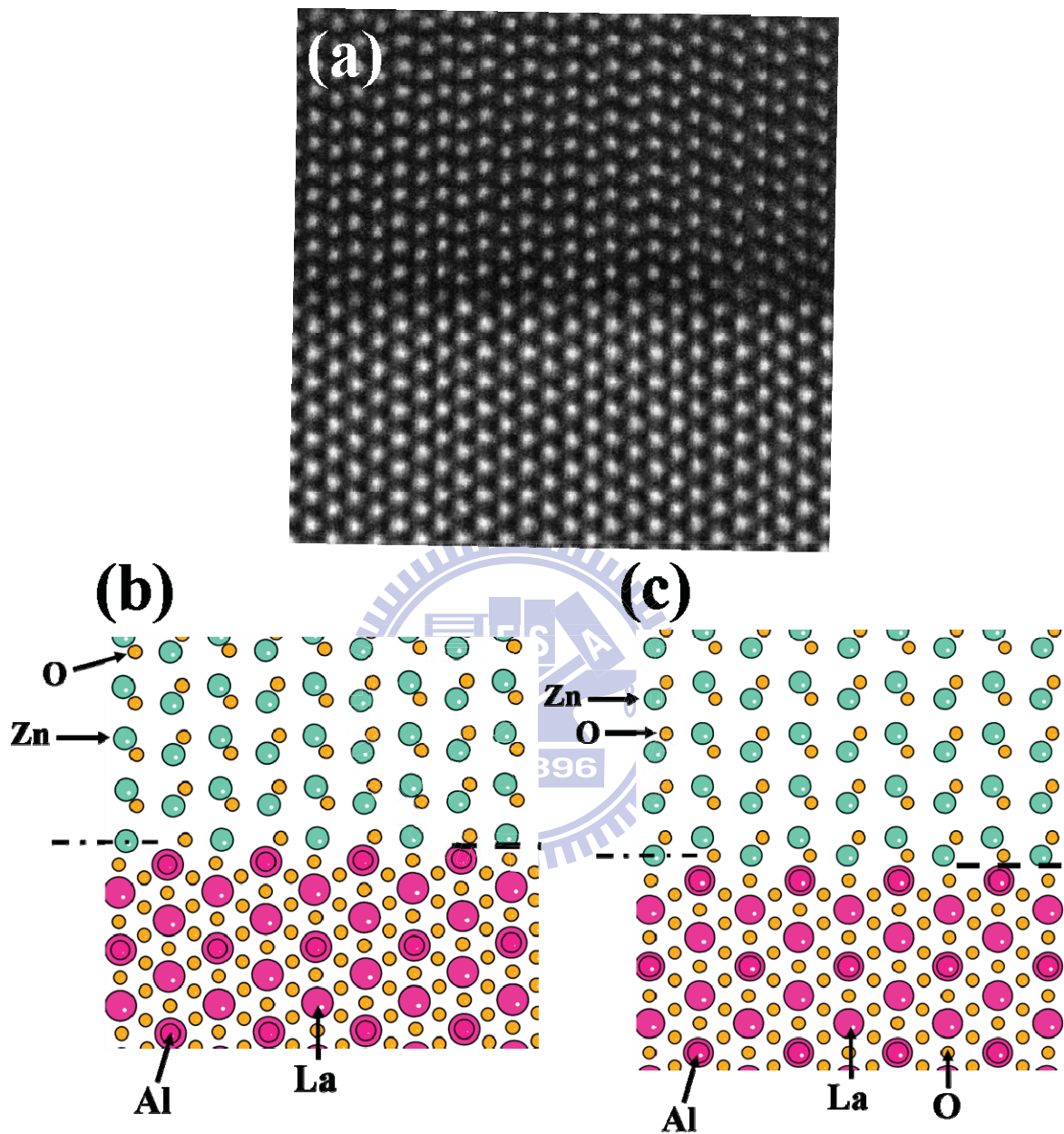
圖(a)與(b)為成長於(112)LAO 上之 m 面 ZnO 薄膜界面 STEM HAADF (Scanning Transmission Electron Microscopy High Angle Annular Dark Field)影像，觀察方向平行 ZnO 的 c 軸。圖(c)為根據 HAADF 結果所建構之原子排列模型。



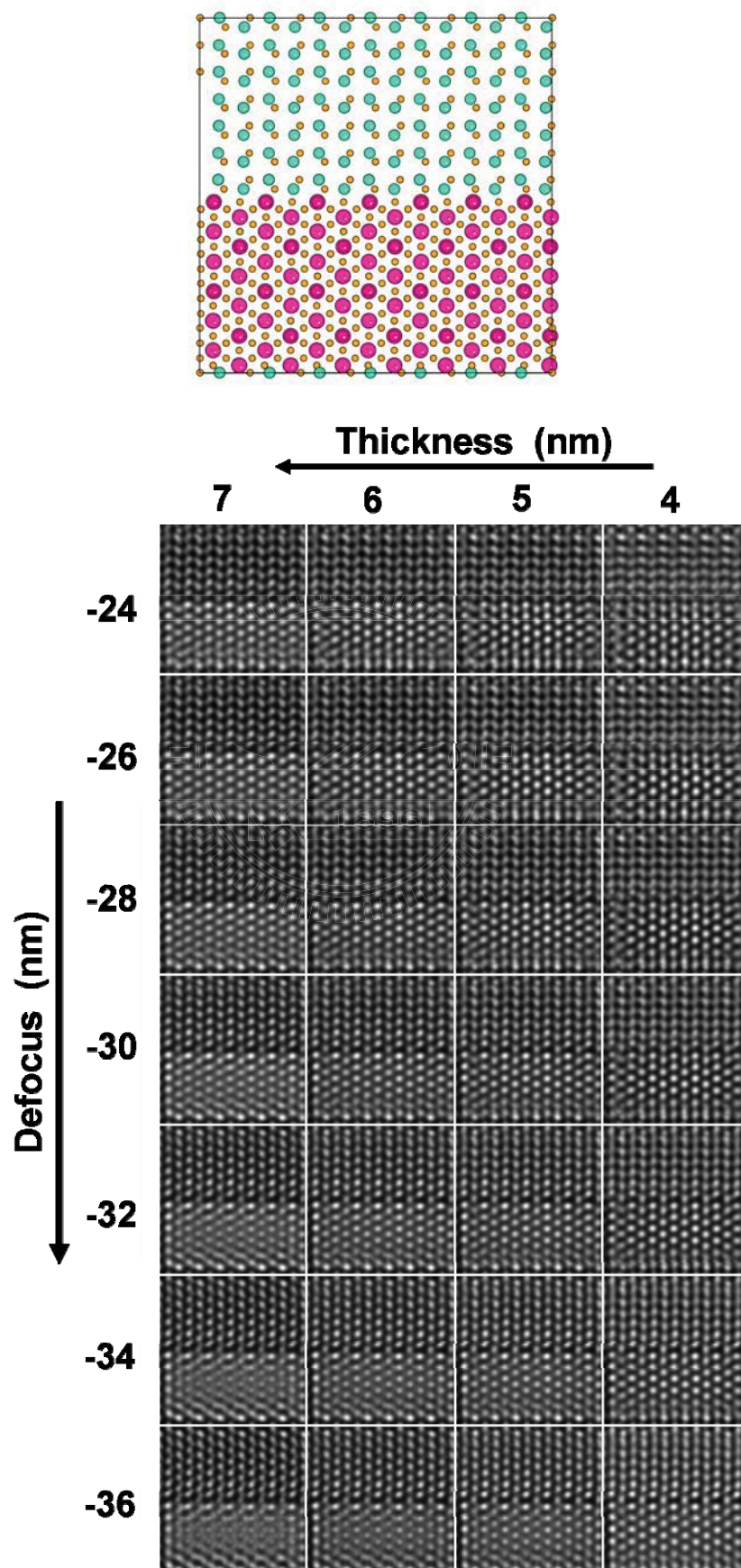
根據上頁圖(c)模型所進行不同厚度與離焦距離之模擬結果(模型可對照圖 7-2)



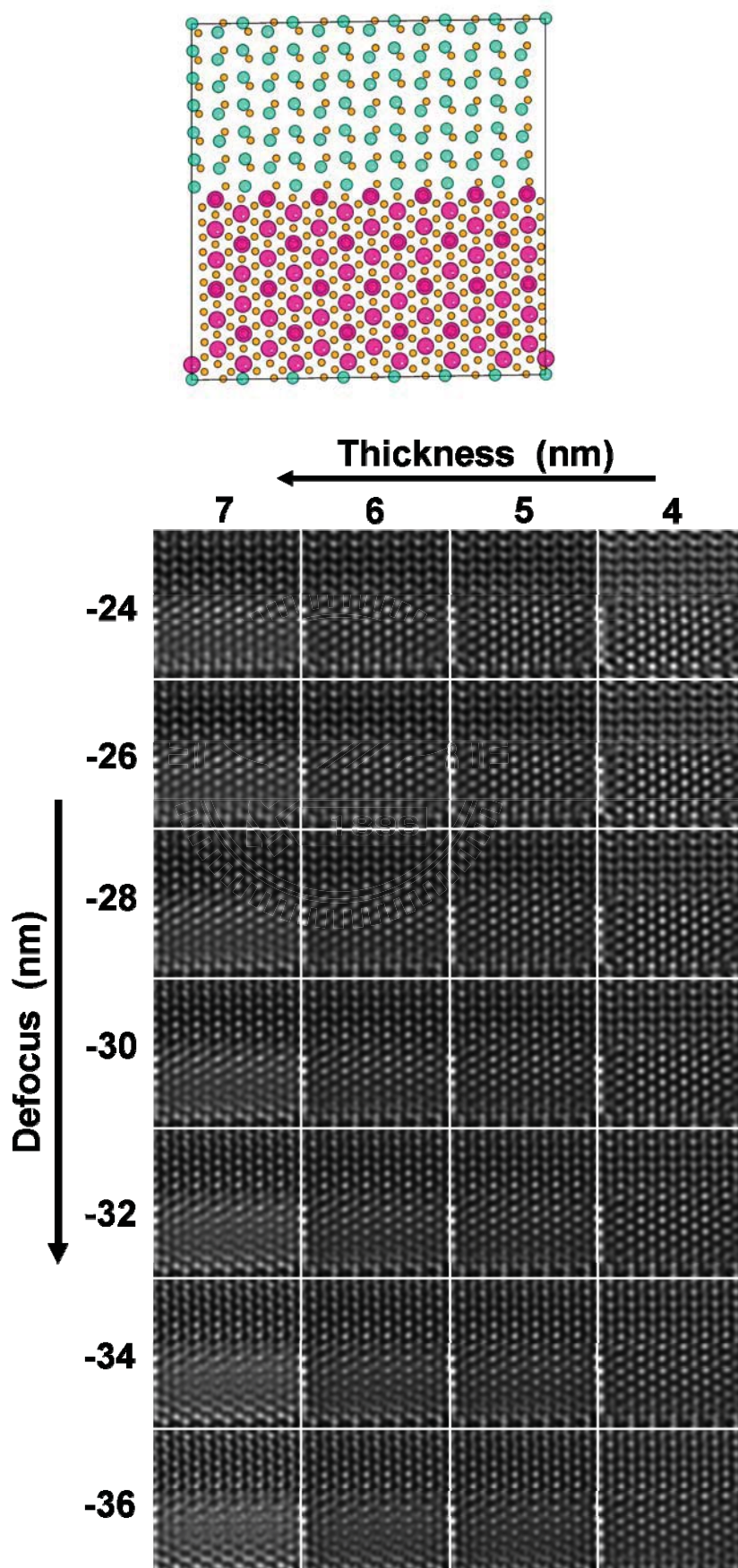
圖(a)為成長於(112)LAO 上之 m 面 ZnO 薄膜界面 STEM HAADF 影像，觀察方向平行 ZnO 的 a 軸。圖(b)與(c)為根據 HAADF 結果所建構可能出現之原子排列模型。



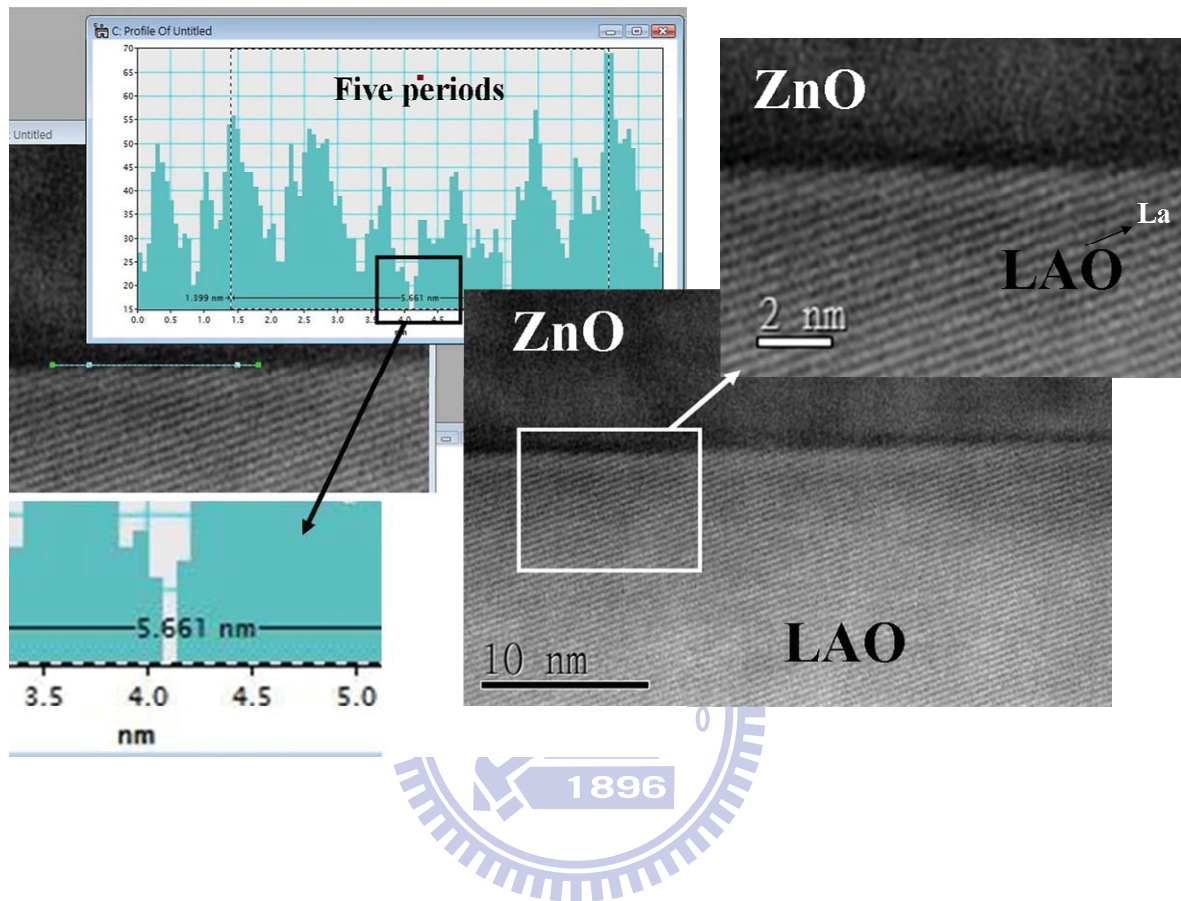
對照圖 7-7 模型所進行不同厚度與離焦距離之模擬結果(對應前頁中的圖(c))



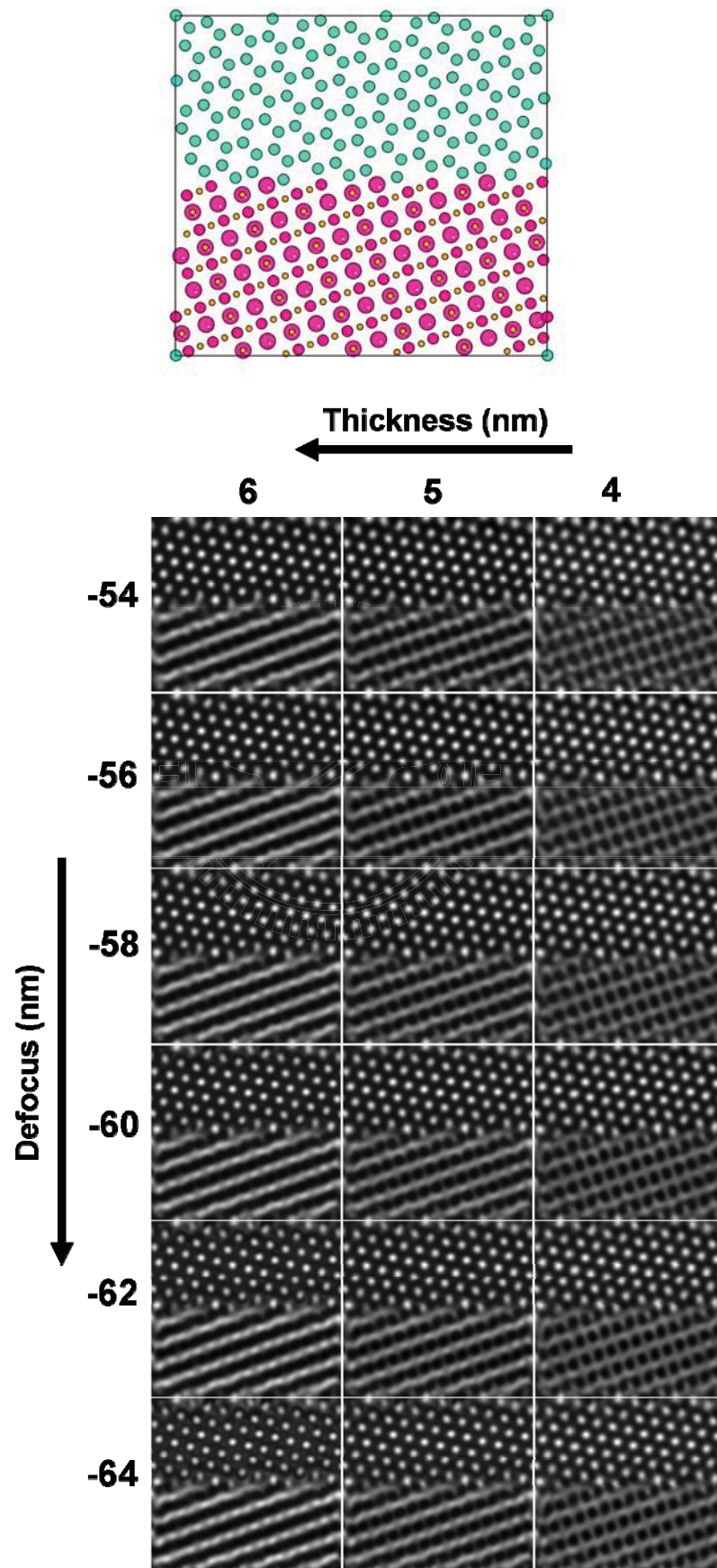
對照圖 7-9 模型所進行不同厚度與離焦距離之模擬結果(對應 134 頁中的圖(b))



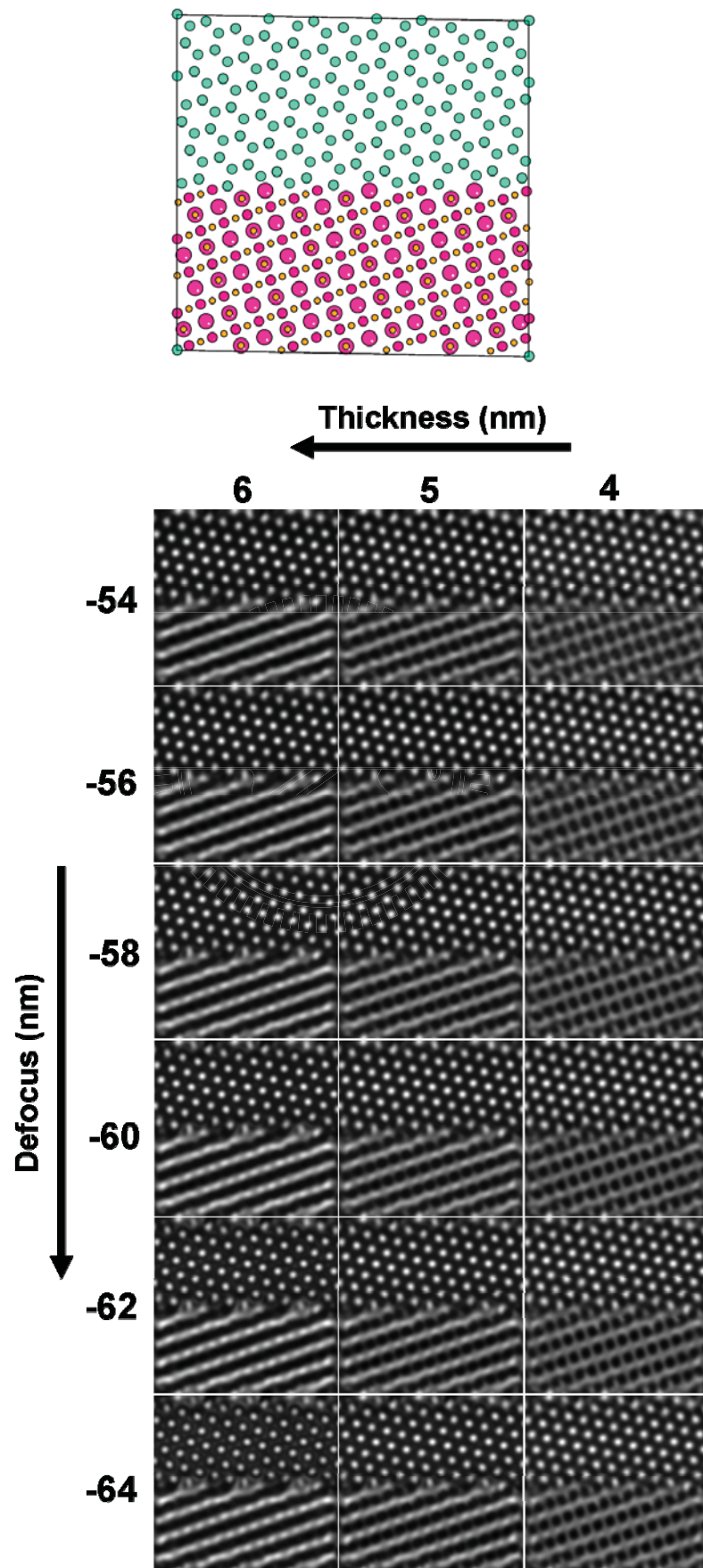
成長於(114)LAO 上 ZnO 薄膜界面 STEM HAADF 影像與量測過程



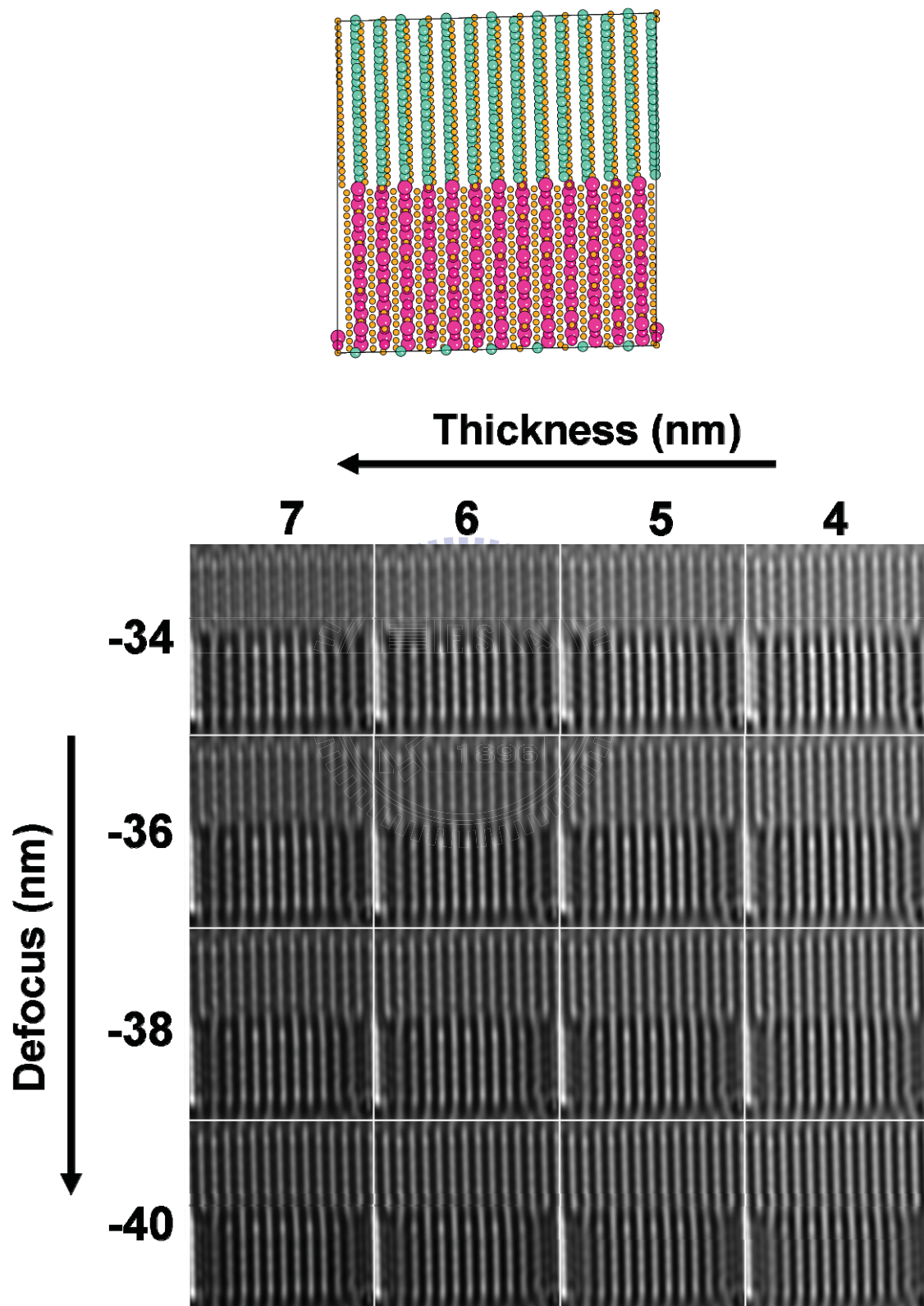
對照圖 7-13 模型所進行不同厚度與離焦距離之模擬結果



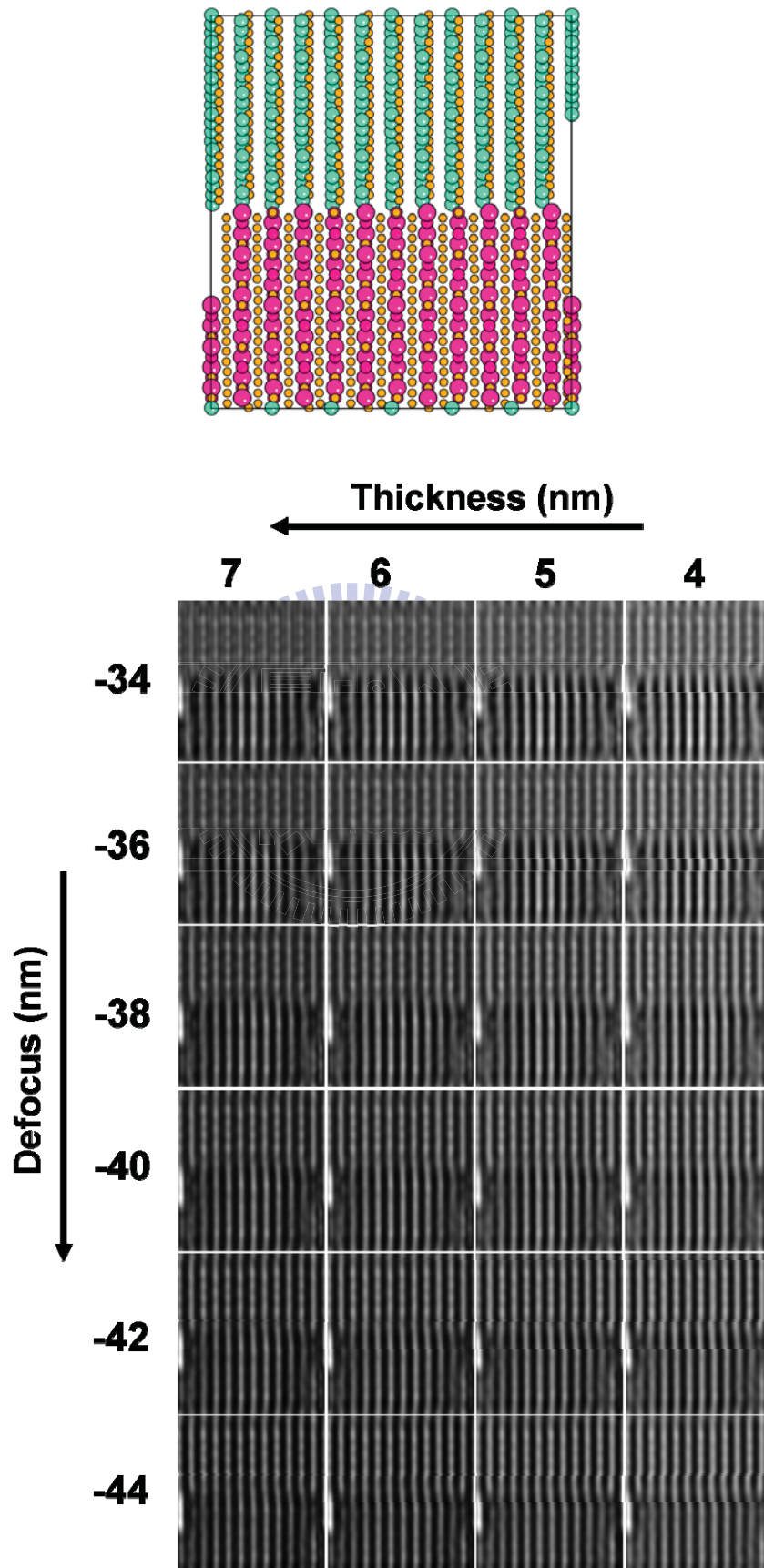
對照圖 7-16 模型所進行不同厚度與離焦距離之模擬結果



對照圖 7-20 模型所進行不同厚度與離焦距離之模擬結果



對照圖 7-20 模型所進行不同厚度與離焦距離之模擬結果



以 ZnO 之 a 面進行不同厚度與離焦距離之模擬結果

