

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫

期末報告

氧化鋅摻雜改質與奈米結構之製程與光電特性研究

--氧化鋅光電半導體能隙調整及磊晶成長研究(3/3)

計畫類別：☒ 整合型計畫

計畫編號：NSC 96-2221-E-009 -008 -

執行期間：2007/08/01 ~ 2008/07/31

計畫主持人：張立

計畫參與人員：彭峻彥、王尉霖、施議森、田志聖、劉原安、何焱騰、梁美惠

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)：☐精簡報告 ☒完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

☐赴國外出差或研習心得報告一份

☐赴大陸地區出差或研習心得報告一份

☒出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

☐國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

☐涉及專利或其他智慧財產權，☐一年☐二年後可公開查詢

執行單位：交通大學材料系

中華民國 97 年 9 月 20 日

中文摘要及關鍵詞

利用脈衝式雷射鍍膜技術可以在 r-面之藍寶石基板上成長磊晶之非極性 ZnO 與 ZnMgO 之多層膜結構，從穿透式電子顯微鏡等分析結果，得知 ZnO/ZnMgO 有良好的品質，缺陷密度、界面特性亦加以探討，並分析 ZnMgO 其中 Mg 之組成，以了解鍍膜之靶材與薄膜之關係。

Abstract

Epitaxial growth of non-polar ZnO and ZnMgO multilayer structure on r-plane sapphire has been successfully demonstrated using pulsed laser deposition. The results of transmission electron microscopy show that ZnO/ZnMgO has of good qualities. Also, the dislocations and interfaces have been studied in detail. The composition of Mg in ZnMgO has been measured to understand the relationship of the film deposition with the targets.

關鍵詞：脈衝式雷射鍍膜，磊晶，氧化鋅、穿透式電子顯微鏡

Keywords: pulsed laser deposition , epitaxy, zinc oxide, transmission electron microscopy

報告內容：

前言

氧化鋅(ZnO)具有纖鋅礦結構(wurtzite)，為一直接能隙半導體材料，其能隙值於室溫下為 3.37 eV，且該材料之激子束縛能為 60 meV。對於發光波段需於紫外光附近之光電半導體元件而言，ZnO 因此具有極高的研究與應用價值。近年來非極性氧化鋅磊晶薄膜之製備受到相當大的注目，傳統纖鋅礦結構之光電半導體磊晶薄膜(如: III 族氮化物或 ZnO)主要沿[0001]方向生長而成，然而沿[0001]方向成長的六方對稱結構中存在一自發性的壓電極化效應，此一極化效應在所應用的發光元件活化層中會產生一靜電場，進而嚴重影響其發光效能[1]。為了避免此一極化現象，生長非極性的磊晶薄膜已成為許多研究努力的目標[2~4]。目前 $(\bar{1}102)$ 面藍寶石(Al_2O_3 , sapphire)基板是主要採用來沉積非極性六方纖鋅礦結構的基板之一。而在調整 ZnO 能隙方面，目前大多數研究主要以 ZnMgO 與 ZnCdO 為主。本研究便對生長於 $(\bar{1}102)$ Al_2O_3 基板上的非極性 ZnO 磊晶薄膜之微結

構進行分析探討，接著更進一步於 $(\bar{1}102)$ Al_2O_3 基板上製備多重 ZnMgO/ZnO 量子井 (multiple quantum wells, MQWs) 結構，並使用穿透式電子顯微鏡(TEM)對一系列不同結構之非極性 ZnO 與 ZnMgO/ZnO 磊晶薄膜進行其微結構鑑定，以了解使用 PLD 方式所沉積之非極性 ZnO 之結構特性與其可行性。

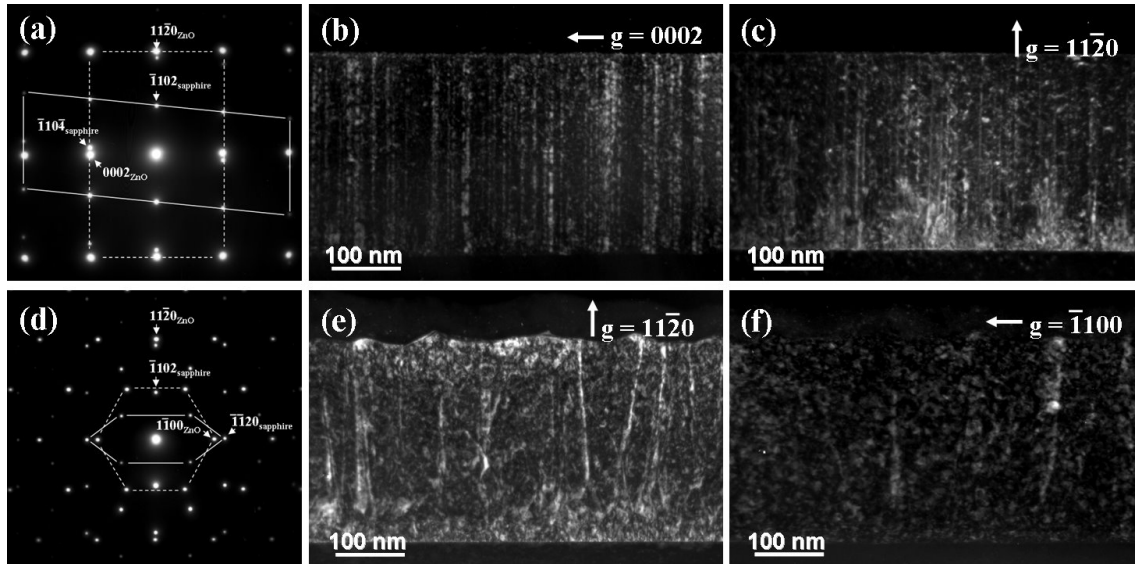
實驗方法

本研究主要是利用脈衝雷射沉積法(pulsed laser deposition, PLD)製備 ZnO 與 ZnMgO 磊晶薄膜於 $(\bar{1}102)$ Al_2O_3 基板上。該 PLD 系統搭配波長為 248 nm 之氟化氬(KrF)準分子雷射，系統背景壓力抽至 10^{-8} torr。在單純生長 ZnO 薄膜 (**sample A**)時，使用 ZnO 陶瓷靶，首先於 450°C 下沉積低溫 ZnO 緩衝層接著升溫至 700°C 沉積高溫 ZnO 薄膜。對於摻雜 Mg 製備 ZnMgO 方面，其 PLD 靶材為 $\text{Zn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}$ 陶瓷靶。在本實驗中主要製備三種結構之 ZnMgO/ZnO 薄膜，其分別為 $\text{Zn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}/\text{ZnO}$ 雙層結構 (**sample B**)，5-pair $\text{Zn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}-\text{ZnO}$ MQWs/ ZnO (**sample C**)與 10-pair $\text{Zn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}-\text{ZnO}$ MQWs/ ZnMgO/ZnO (**sample D**)。於此三種結構中最底層之 ZnO 皆於 800°C 下沉積，而 ZnMgO 與 ZnMgO/ZnO MQWs 沉積溫度皆為 650°C 。以上一系列 ZnO 磊晶薄膜則使用 TEM 進行結構與成份上的鑑定與分析。

結果與討論

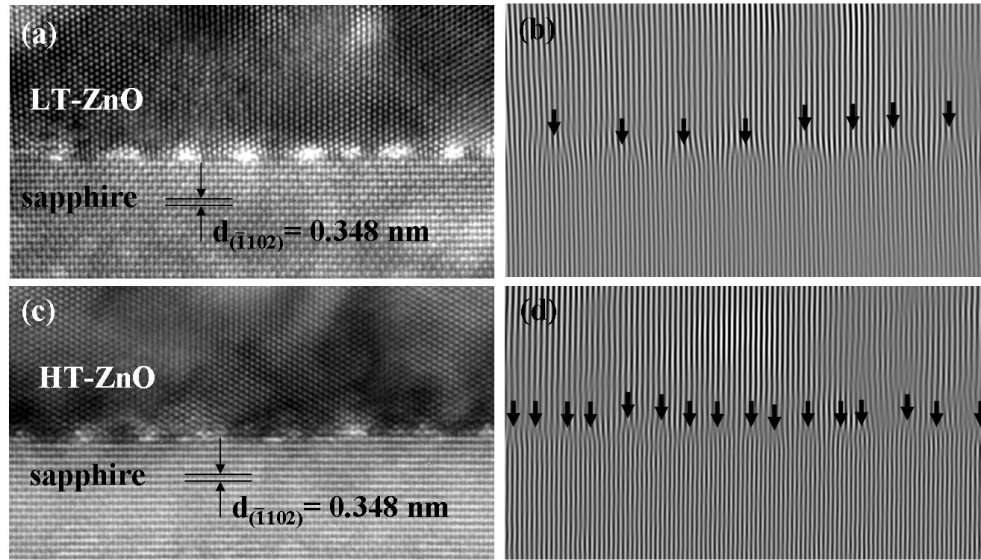
對於非極性 ZnO 生長於 $(10\bar{1}2)$ Al_2O_3 基板上之晶體方位關係可由橫截面 TEM 的選區繞射圖樣(selection diffraction pattern, SAD)進行鑑定，圖一(a)與(d)分別為於兩互相垂直晶面所得之 $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (**sample A**)界面 SAD。由圖一(a)與(d)可明確鑑定出於 $(10\bar{1}2)$ Al_2O_3 基板上所沉積得到之 ZnO 為非極性 $(11\bar{2}0)$ ZnO (a-plane ZnO)，且兩者關係為 $(11\bar{2}0)_{\text{ZnO}} // (\bar{1}102)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ， $(\bar{1}100)_{\text{ZnO}} // (\bar{1}\bar{1}20)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 與 $[0001]_{\text{ZnO}} // [1\bar{1}01]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ，由 SAD 與 TEM 影像可確定 a-plane ZnO 為具有厚度約為 300 nm 之單晶薄膜。於兩垂直觀察方向下所得之各別 g-3g 暗視野影像呈現於圖一(b)、(c)、(e)與(f)。根據 TEM 之分析，於 a-plane

ZnO/Al₂O₃ 中，主要之線缺陷是具有布格向量為 $a/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$ 與 $\langle 0001 \rangle$ 之差排，而面缺陷為具有滑移向量為 $a/6 \langle 20\bar{2}3 \rangle$ 之 type I₁ 的疊差。



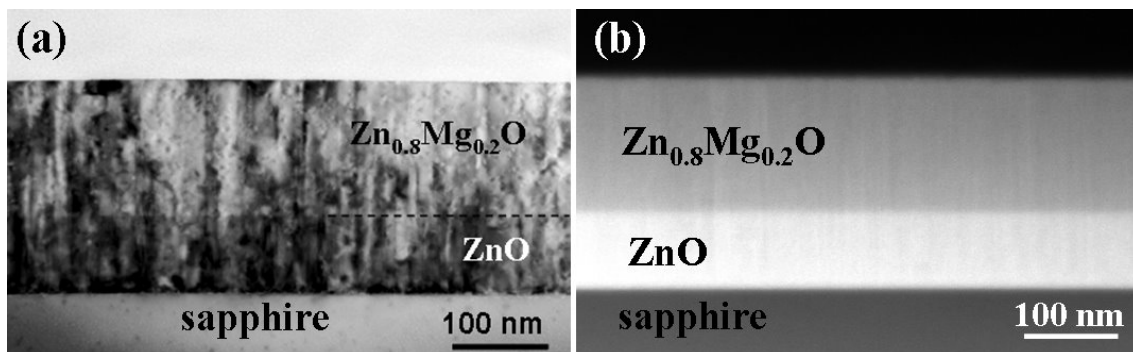
圖一(a)、區軸為 $[\bar{1}100]_{\text{ZnO}}$ 之 SAD，於 $[\bar{1}100]_{\text{ZnO}}$ 區軸附近所得之(b) $g = 0002$ 與(c) $g = 11\bar{2}0$ 之暗視野影像。圖一(d)、區軸為 $[0001]_{\text{ZnO}}$ 之 SAD，於 $[0001]_{\text{ZnO}}$ 區軸附近所得之(e) $g = 11\bar{2}0$ 與(f) $g = \bar{1}100$ 之暗視野影像。

另外 a-plane ZnO/Al₂O₃ 界面結構方面則使用高解析 TEM(high resolution TEM, HR-TEM)進行觀察，在此探討溫度對於 a-plane ZnO/Al₂O₃ 界面之影響，不同溫度之界面 HR-TEM 影像呈現於圖二(a)~(d)。於低溫(low temperature, LT) 450°C 下沉積之 a-plane ZnO/Al₂O₃ (**sample A**) 界面處在沿 $[\bar{1}100]_{\text{ZnO}}$ 方向上可明顯看出界面的應力並無完全釋放因此出現如箭頭所指之成對錯配差排(Misfit dislocations, MDs)，由 HR-TEM 可看出一對 MD 形成一應變場，而於高溫(high temperature, HT) 800°C 下所沉積之 ZnO (**sample C**)，則可看出 MD 單一形成並滑移至平衡位置，MDs 平均間距約為 1.32 nm。



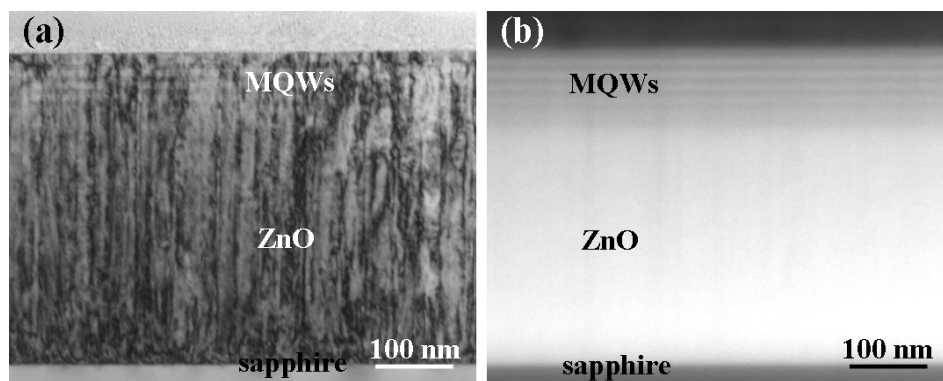
圖二(a)區軸為 $[0001]_{\text{ZnO}}$ 之低溫 ZnO/ Al_2O_3 界面 HR-TEM 影像，(b) 選取 $(\bar{1}100)_{\text{ZnO}}$ 與 $(\bar{1}\bar{1}20)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 繞射點所得相對於(a)之反傅立葉影像。圖二(c) 區軸為 $[0001]_{\text{ZnO}}$ 之高溫 ZnO/ Al_2O_3 界面 HR-TEM 影像，(b) 選取 $(\bar{1}100)_{\text{ZnO}}$ 與 $(\bar{1}\bar{1}20)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 繞射點所得相對於(c)之反傅立葉影像。

對於 sample B~D 三種不同結構下摻雜 Mg 而形成 ZnMgO 之膜層則以 TEM 中之能量散佈光譜儀(energy dispersive spectrometer, EDS)確定其 ZnMgO 中之 Mg 含量為 $\text{Zn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}$ 。在 ZnO 與 $\text{Zn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}$ 層狀結構鑑定方面，則使用 TEM 中所搭配之掃描穿透式電子顯微鏡(scanning TEM, STEM)之高角度環狀偵測器取得原子序對比(Z-contrast)影像加以分析。圖三(a)與(b)分別為 sample B 之橫截面 TEM 明視野影像與 Z-contrast 影像。於 Z-contrast 影像中，其影像亮度(強度)與材料原子序之間關係為 $I \propto Z^{1.7}$ ，由 Z-contrast 影像中可看出 $\text{Zn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}$ 厚度約為 140 nm 與 ZnO 厚度約為 80 nm，其界面明確平整，界面並無形成相分離。

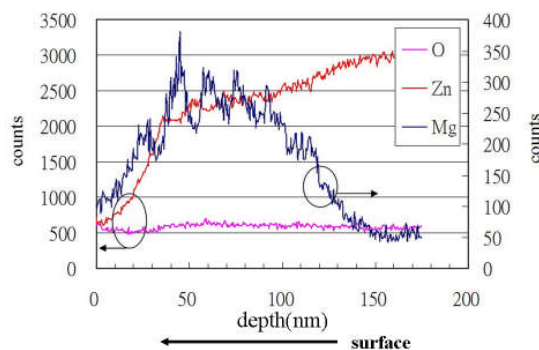


圖三(a)區軸為 $[\bar{1}100]_{\text{ZnO}}$ 之 TEM 明視野影像，(b) STEM Z-contrast 影像。

在多重量子井部分(sample C 與 D)，圖三(a)與(b)分別為 5-pair $\text{Zn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}$ - ZnO MQWs/ ZnO (sample C)之橫截面明視野與 Z-contrast 影像。根據 TEM 量測結果顯示，於 $\text{Zn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}$ - ZnO MQWs 中 $\text{Zn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}$ 厚度為 8.3 nm， ZnO 發光層則為 5.6 nm。圖四為針對 5-pair MQWs 進行 EDS 線掃描之成份分佈曲線。由 Z-contrast 影像與 EDS 線掃描結果可確定 MQWs 層狀結構分明，其多層結構之間並無交互擴散。



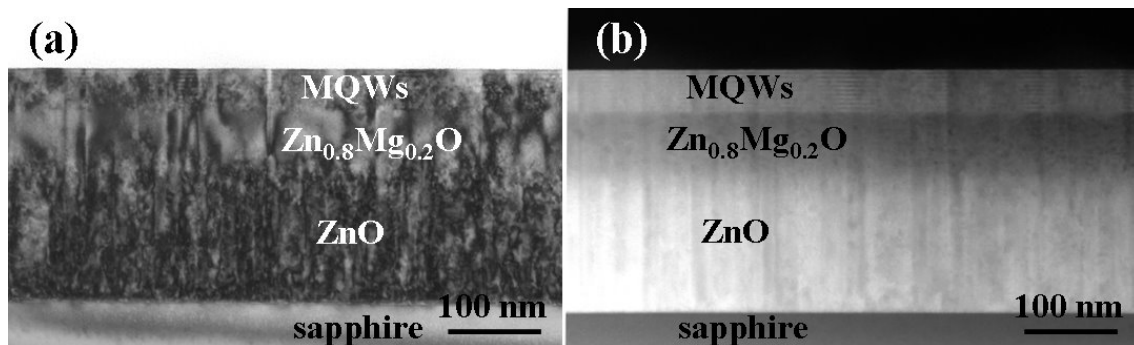
圖三(a)區軸為 $[\bar{1}100]_{\text{ZnO}}$ 之 sample C TEM 明視野影像，(b) sample C 之 STEM Z-contrast 影像。



圖四、5-pair MQWs EDS 線掃描曲線

圖五(a)與(b)分別為 sample D 之橫截面 TEM 明視野與 Z-contrast 影像，如同於 sample C 中所得之結果，10-pair $\text{Zn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}$ - ZnO MQWs 相同具有明確之層狀結構。根據 TEM 與 Z-contrast 影像，於 MQWs 中 $\text{Zn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}$ 厚度為 2.3 nm， ZnO 發光層則為 1.8 nm。由 sample A~D 之 TEM 與 Z-contrast 影像可得知，在不同溫度下生長 ZnO 與 $\text{Zn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}$ 之雙層或 MQWs 結構，其結構與成份分佈明確。

由以上結果可以得知 PLD 製程鍍出之薄膜組成可以精確的反應出靶材之成分，在控制上特別是量子井結構之多層膜較為容易做到所需之組成。



圖五(a)區軸為 $[\bar{1}100]_{\text{Zn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}/\text{ZnO}}$ 之 sample C TEM 明視野影像，(b) sample D 之 STEM Z-contrast 影像。

結論

本研究計畫成功的於 $(\bar{1}102)$ Al_2O_3 基板上使用 PLD 法方沉積出非極性 a-plane ZnO 磊晶薄膜，其微結構及缺陷已使用 TEM 進行分析。在改變 ZnO 能隙方面， $\text{Zn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}$ 也成功的使用相同成份的靶材沉積於 ZnO/ $(\bar{1}102)$ Al_2O_3 上，對於光電元件的應用製備其可行性的確定方面，具有不同厚度的 5-pair 與 10-pair $\text{Zn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}$ -ZnO MQWs 更進一步的成功製備，其結構明確且完整。

參考文獻

- [1] P. Waltereit, O. Brandit, A. Trampert, H. T. Grahn, J. Menniger, M. Ramsteiner, M. Reiche, and K. H. Ploog, Nature (London) 406 (2000) 865.
- [2] 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, J. Crystal Growth, 309 (2007) 121.
- [2] P. Vennéguès, J. M. Chauveau, M. Korytov, C. Deparis, J. Zuniga-Perez, and C. Morhain, J. Appl. Phys. 103 (2008) 083525.
- [3] J. W. Lee, S. K. Han, S.-K. Hong, J. Y. Lee, and T. Yao, J. Crystal Growth, 310 (2008) 4102.