

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学 号: 19820131152962

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

ZnO/MgO(111)的生长和镁氮掺杂

Epitaxy growth of ZnO/MgO and the study of doping with Nitrogen and

Magnesium

李 东 华

指导教师姓名: 王 惠 琼 教 授

专 业 名 称: 凝 聚 态 物 理

论文提交日期: 2 0 1 6 年 月

论文答辩时间: 2 0 1 6 年 月

学位授予日期: 2 0 1 6 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2016年 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师的指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确表明，并符合法律规范和《厦门大学学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（ ）课题（组）的研究成果，获得（ ）课题（组）经费或实验室的资助，在（ ）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不做特别声明）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其他方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

() 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于年月日解密，解密后适用上述授权。

() 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

氧化锌 (ZnO) 具有宽禁带、高激子束缚能、无毒、价格低廉、较强的抗辐射能力等优点, 被广泛用于太阳能电池、液晶显示器、传感器等。另一方面, 氧化锌由于其本征施主型点缺陷等呈现的是 N 型导电类型, 很容易进行施主的掺杂, 相对的, 其 P 型的掺杂就显得相当困难, 这也是制约氧化锌在应用上普及的瓶颈。同时, 氧化锌单晶薄膜的质量由于异质外延的问题, 存在晶格失配, 热膨胀系数不同的问题, 难以大幅度提升。实验中, 我们利用分子束外延技术 (MBE) 方法在氧化镁 (111) 面上进行镁氮共掺氧化锌单晶生长。通过对样品进行一系列表征来研究镁的参与对掺氮氧化锌晶体生长的影响。与此同时, 我们也对氧化镁 (111) 面上进行界面预处理的工艺研究, 希望能够提升氧化锌单晶的质量。

实验过程中, 通过分析 X 射线衍射仪表征图谱表明了氧化性薄膜在氧化镁 (111) 面上的 C 轴优先生长。结合其氧化锌 (002) 的峰高、半宽高、扫描电子显微镜对样品的截面表征以及 AFM 表面形貌的表征可以得知, 在氧化锌生长过程中进行氮掺杂, 抑制了晶体的生长质量提高, 而在镁氮共掺氧化锌单晶的生长过程中, 镁的参与可促使掺氮氧化锌材料的生长质量的提高。对样品进行 X 射线光电子谱表征, 在掺氮氧化锌的样品中发现了代表 Zn-N 的峰, 表明了氧化锌单晶的生长过程中进行掺氮能够形成 P 型氧化锌导电类型的转变; 测试结果还发现在镁氮共掺氧化锌的样品中, 镁的掺入抑制了 $(N_2)_O$ 缺陷的产生。如果把元素的敏感因子同时考虑进去, 可以发现镁氮共掺氧化锌中的氮元素含量高于掺氮氧化锌中的氮元素含量接近两倍多。

在对氧化镁 (111) 面上进行预处理的工艺研究过程中, 我们使用氮等离子体十分钟与镁原子一分钟对样品衬底进行五周期的轮换喷射处理, 发现经过这种方法预处理之后, 样品表面氧化锌呈现准二维生长模式, RHEED 光斑呈现出了锐利的条纹状, 其 X 射线衍射仪显示的氧化锌 (002) 峰的半宽高也明显减小, 原子力显微镜的粗糙度测试明显下降, 晶体质量明显变好, 这对生长高质量的氧化锌具有一定的指导意义。

关键词: 氧化锌; 氮掺杂; 分子束外延;

Abstract

Zinc oxide (ZnO) has the advantages of wide band gap, high exciton binding energy, non-toxic, low price, strong anti-radiation ability. It is widely used in solar cells, liquid crystal display, sensors, etc. Due to its intrinsic donor type point defects present, natural zinc oxide is N type conductivity type, meanwhile, ZnO is easy to donor doping, relative, the P type doping is very difficult, which is restricted to the zinc oxide to popularize the application of bottleneck. At the same time, due to the hetero-epitaxial existence problem, lattice mismatch, thermal expansion coefficient of different reasons, the quality of ZnO single crystal films is difficult to improve. In the experiment, we use the molecular beam epitaxy (MBE) method to grow the magnesium and nitrogen co-doped ZnO thin film on MgO(111) substrate. By using a series of characterization of the samples, we study the effect of magnesium on growth of nitrogen doped ZnO crystal. At the same time, we also study the method to improve the quality of film through the surface pretreatment process of the magnesium oxide (111) substrates.

During the experiment, X-ray diffraction showed that the ZnO film on MgO (111) substrate has the c-axis preferential growth. Combined with the intensity, FWHM of the ZnO(002) peak, the SEM image and the AFM image, these results suggest that the nitrogen will hinder the growth of ZnO thin film, Mg will promote the quality of N-doped ZnO film, oppositely. Analysing X-ray photoelectron spectroscopy, we found a Zn-N peak in both N doped ZnO film and Mg, N co-doped ZnO film, indicating that N doping could realize the ZnO's P-type conversion. By analyzing the photoelectron spectroscopy of the Mg, N co-doped ZnO, it is found that magnesium inhibits $(N_2)_O$ defects. If the elements of the sensitive factors into account simultaneously, magnesium and nitrogen co-doped zinc oxide in nitrogen content is higher than nitrogen doped zinc oxide in nitrogen content of nearly twice as much.

In the pretreatment of MgO(111) substrate of the process, we used nitrogen plasma for ten minutes, and followed by Mg atom for one minute on substrate samples with five cycles of spray treatment, we found that after the pretreatment, the ZnO present a

two-dimensional growth mode through a sharp stripes of the RHEED spot. The FWHM of ZnO (002) peak from the XRD and the RMS from the AFM image are reduced significantly, suggesting that the quality of the ZnO has been improved significantly. This work hopefully provides some guidelines for the future research.

Key words: ZnO; N doped ZnO; MBE;

厦门大学博硕士学位论文摘要库

目 录

第一章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 ZnO 的基本特性、晶体结构	2
1.3 氧化锌的制备手段	4
1.4 氧化锌的能带及能带工程	6
1.5 光学性质以及缺陷和掺杂	7
1.6 ZnO 的应用	10
1.7 本文的主要工作内容.....	11
参考文献	13
第二章 实验生长设备和技术表征方法	17
2.1 分子束外延技术	17
2.2 薄膜的表征技术	21
2.2.1 反射高能电子衍射 (RHEED)	21
2.2.2 X 射线衍射 (XRD)	22
2.2.3 同步辐射光源吸收谱 (XAS)	25
2.2.4 原子力显微镜 (AFM)	26
2.2.5 X 射线光电子能谱 (XPS)	28
2.2.6 透射谱 (XL)	29
2.2.7 光致发光 (PL)	30
2.2.8 扫描电子显微镜 (SEM)	31
参考文献	33
第三章 在氧化镁(111)面上通过衬底预处理的方法来提高氧化锌薄膜单晶的质量	34
3.1 引言	34
3.2 氧化锌样品的制备与测试.....	35
3.3 RHEED 图谱的分析	35
3.4 XRD 衍射图谱的分析	36
3.5 透射谱的分析	37
3.6 AFM 的结果	38
3.7 小结	38
参考文献	40
第四章 在氧化镁衬底上生长 ZnO 薄膜以及掺氮, 掺镁的研究	41
4.1 引言	41

4.2 氧化锌薄膜, 掺氮氧化锌薄膜, 镁、氮共掺氧化锌薄膜的制备	42
4.2.1 薄膜样品的制备	42
4.3 结果分析	43
4.3.1 表面形貌的表征	43
4.3.2 XRD 衍射图谱的分析	45
4.3.3 光电子能谱分析	46
4.4. 本章总结	49
参考文献	50
第五章 总结与展望	54
硕士期间发表的论文	56
致谢	57

Contents

Chapter.....	1
1.1 Foreword about zinc oxide.....	1
1.2 The characteristic and crystal structure of ZnO.....	2
1.3 The preparation of ZnO.....	4
1.4 The band gap of ZnO and energy band engineering.....	6
1.5 Optical properties and defects and doping.....	7
1.6 The application of the ZnO.....	10
1.7 Contents of the paper.....	11
References.....	13
Chapter 2. Experimental equipments for growth techniques and characterization methods.....	17
2.1 Molecular Beam Epitaxy.....	17
2.2 Characterization of thin film technology.....	21
2.2.1 Reflection high-energy electron diffraction.....	21
2.2.2 X-Ray diffraction.....	22
2.2.3 Synchrotron radiation light source absorption spectrum.....	25
2.2.4 Atomic force microscopy.....	26
2.2.5 X-ray photoelectron spectroscopy.....	28
2.2.6 Transmission spectrum.....	29
2.2.7 Photoluminescence.....	30
2.2.8 Scanning electron microscope.....	31
Reference.....	33
Chapter 3. Improvement of the ZnO thin films through the pretreatment of the surface of the magnesium oxide (111) substrates.....	34
3.1 Introduction.....	34
3.2 The preparation of the MgO(111) substrate and the growth of ZnO.....	35
3.3 The analysis of the RHEED map.....	35
3.4 The analysis of the X-ray diffraction pattern.....	36
3.5 The analysis of the transmission spectrum.....	37
3.6 The analysis of AFM image.....	38
3.7 Conclusion.....	38
References.....	40

4. Growth of undoped ZnO thin films, nitrogen-doped, and nitrogen-magnesium co-doped ZnO thin films	41
4.1 Introduction.	41
4.2 Zinc oxide film, nitrogen doped ZnO thin film, magnesium and nitrogen doped ZnO thin films	42
4.2.1 The preparation of thin film samples.	42
4.3 Characterization and analysis	43
4.3.1 surface topography.	43
4.3.2 X-ray diffraction pattern	45
4.3.3 Photoelectron spectra.	46
4.4 Conclusion	49
References	50
Chapter 5. Summary and prospect.....	54
Appendix	56
Acknowledgements.....	57

第一章 绪论

1.1 引言

氧化锌最初被用作陶瓷材料而广泛运用，自从 1997 年 5 月 Science 期刊发表的以“Will UV Lasers Beat the Blues?”为题的有关氧化锌的报道后，人们开始重视氧化锌作为半导体材料的发展。而后，日本的科学家就首次实现了氧化锌薄膜的 P 型掺杂，为氧化锌的研究掀开了新篇章，在国际上，对氧化锌材料的研究热度一直在不断提升。到 21 世纪信息时代，以硅为第一代半导体代表和砷化镓为第二代半导体代表的发展，导致了集成电路的出现和整个信息产业的飞跃。但由于硅(Si)的带隙窄、电子迁移率小、击穿电场低等不利因素以及器件对薄膜材料的质量的需求，氮化镓(GaN)、氧化锌(ZnO)等材料被发展为第三代半导体材料代表，并且超高真空薄膜生长技术也得到了长足的进步。与 III 族氮化物相比，以氧化锌(ZnO)为代表的 II 族氧化物半导体如氧化镁(MgO)、氧化镉及其合金具有更大的激子结合能，而氧化锌由于其直接的宽禁带高束缚能 (60meV)^[1]，具有更好的导热性能以及高的抗电压击穿能力，同时，其载流子饱和漂移速度更快。因此，这种材料在热电器件，光电器件等具有良好的应用前景^[2]。而作为半导体材料的氧化锌，其缺陷以及杂质决定了它的性能。掺杂技术是半导体材料研究的热点和关键，也是氧化锌材料能够进行应用的核心所在。而作为研究对象的氧化锌，目前全世界还处于研究的层面，尚未进行工业化的商业应用。而为了在应用层面进行材料的制备，对材料的掺杂技术的研究是极其重要的一个环节，也是氧化锌能否走出实验室，实现商业生产的关键一环。同时，高质量的氧化锌生长工艺也亟待解决，利用不同的工艺生长手段提高氧化锌单晶质量的研究对氧化锌的后续研究具有重要的科学指导意义。

1.2 ZnO 的基本特性、晶体结构

氧化锌是一种难溶于水，但可与酸和强碱反应的氧化物。氧化锌常被用作化学添加剂，其中包括塑料、合成橡胶、润滑油、药膏、粘食品、电池、阻燃剂的产品制作中。由于氧化锌的宽带隙，高激子束缚，在可见波段的透射率高以及在紫外波段非常良好的发光性能，常常被应用在半导体领域的光学探测器、发光二极管等光学器件上。同时，纳米级别的微小颗粒的氧化锌也开始在相关领域有一些非常重大的应用。

氧化锌是一种白色粉末，具有六角晶系结的晶体。无嗅无味。加热后变黄，冷却后重又变为白色，其升华温度为 1800°C 。其氧化性易溶于酸碱等溶液，类似于氨水，盐酸等，而不易溶于水。

氧化锌 (ZnO) 是一种 II-VI 族宽禁带直接带隙光电半导体材料。其晶体结构一共有三种：四方岩盐矿 (Rock salt)、立方闪锌矿 (Zinc blende)、六角纤锌矿 (Wurtzite)。如图 1.2.1 所示。 ZnO 的热力学稳定相是这三种结构中的纤锌矿结构 (Zinc blende), 即在常温常压下, ZnO 以纤锌矿结构的形式存在, 属于六方晶系, 为极性晶体, 这是由于通过计算模拟三种结构存在下的基态能, 纤锌矿是具有最低能的一种结构。在此晶向中, 每一个阴离子都被四个阳离子所组成的正四面体所包围, 同样每个阳离子也一样, 晶体中负离子配位多面体是被研究的基本单元, 这种典型的四面体结构是由 sp^3 的共价键进行结合的。其晶格常数为 $a=(3.2495 \pm 0.00002)\text{A}$, $c=(5.2069 \pm 0.00011)\text{A}$ ^[3]。在实际存在的氧化锌的结构中, 其晶体晶格常数会发生偏离, 这可能由于晶体的长程极性力, 电负性等因素的影响。立方闪锌矿结构的氧化锌只有在立方衬底上可以生长制备出来, 而获得四方岩盐矿构型的氧化锌可能就需要高压的环境下。氧化锌不同的结构的基态总能量有第一性原理进行计算, 三个相的总能量和单位体积的关系由图 1.2.2 给出。

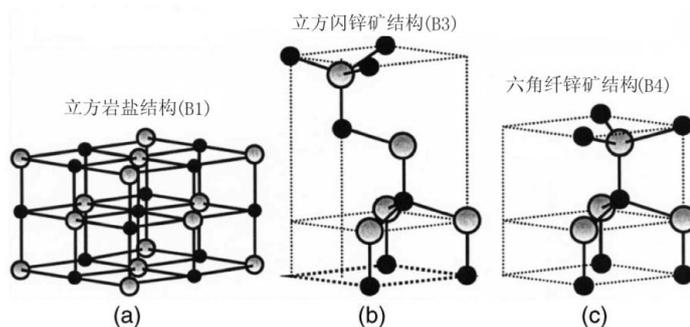


图1.2.1 氧化锌的三种结构示意图：(a) 岩盐结构；(c) 闪锌矿结构；(c) 纤锌矿结构

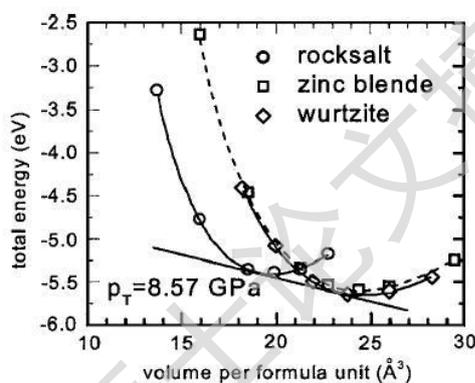


图1.2.2 三个氧化锌不同相的单位体积与总能量的关系^[4]

纤锌矿构型的氧化锌晶体结构在垂直于C轴方向缺少反演晶面，因此会产生两种晶面类型，一种是由锌原子构成的带着正电荷的锌极性面，记为(0001)面，另一种是由氧原子构成的带着负电荷的氧极性面，记为(000-1)面。由于它们的极化性质不同，表现出来的差异也非常的大。而在纤锌矿结构中，有几个晶面是特别需要关注的，它们是(1-100)面，即m面，(11-20)面，即a面，(0001)面，即c面。而根据极性与非极性来划分的话，c面为极性面，a、m面为非极性面。

对于闪锌矿结构的氧化锌，其空间群所属为 $F\bar{4}3m$ ，晶格常数关系为 $a=b=c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。闪锌矿结构可以由两套面心立方的结构沿着对角线移动1/4个单位形成的。属等轴晶系。晶体结构中B原子呈立方密堆积，A原子填充在B原子构成的四面体空隙中。A、B原子的配位数均为4。A—B原子间为共价键联系。

由于纤锌矿和闪锌矿结构中的原子都是四面体的，因此两种结构中的原子与

近邻原子之间的键长都是相等的，但由于其堆垛的方式不同，在纤锌矿结构中，若沿着(0001)方向看过去，每一层上的原子具有相同的排列方式，而在闪锌矿结构中，若沿着(111)方向进行观察，面内的键角会有 60° 的旋转。这就是两种不同晶体结构的所带来的原子排列的差异。

对于岩盐矿的氧化锌，其空间群为 $Fm\bar{3}m$ ，对应的晶格常数关系为 $a=b=c$ ， $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ，其中阴阳离子以离子键结合，配位数均为6。单位晶胞中的分子数为4，其结构与氯化钠结构相似。

1.3 氧化锌的制备手段

氧化锌的薄膜制备工艺手段所生长出来的氧化锌单晶薄膜对器件的制备与应用有着深远的影响，不同的制备工艺手段各有特色。目前的主要生长氧化锌的薄膜的工艺手段有：分子束外延 (MBE)、金属有机气相外延(MOVPE)、磁控溅射 (MS)、激光脉冲沉积(PLD)、溶胶凝胶法(Sol-Gel)等。本文所采用的分子束外延方法将在第二章详细介绍。

1.3.1 金属有机气相外延(MOVPE)

金属有机气相外延是将含有组成外延层元素的气态化合物输运至衬底上，进行化学反应从而获得外延单晶。它适用于生长薄膜，超薄层，超晶格等低维结构。但是金属有机气相外延的技术使用了有毒的氢化物等安全问题突出。而且材料昂贵。并且生长过程中有大量参数需要调节。而MOVPE的生长系统主要包括材料输运系统，反应室分系统，水循环系统，尾气处理系统等。由于其可以实现产业要求的大面积单晶生长，因此逐渐成为半导体生长的关键技术。

1.3.2 磁控溅射(MS)

磁控溅射是以磁场改变电子运动的方向，束缚或改变其运动轨迹，提高电子的电离概率，并且有效的利用电子能量。在等离子体的辉光放电中，正离子对靶材进行轰击使得靶材溅射，同时受正交电磁场束缚电子耗尽能量后沉积在基片上。

这样使得薄膜的沉积速度得到提高，其功率效率得到了提高，同时其溅射出的薄膜牢固、致密且优质。但是用磁控溅射的方式生长薄膜，所需的工作气压较高，电子放电不容易维持。

1.3.3 激光脉冲沉积(PLD)

激光脉冲沉积可以追溯到1916年爱因斯坦提出的受激发射的假设，直到1965年，Smith 以及Turner利用红宝石激光器沉积薄膜，可以看做是激光脉冲沉积的源头。后来随着激光器的不断发展，非热能激光熔化靶物质变得极为有效，使得PLD的生长方式极具竞争力。

虽然PLD的系统设备简单，但其物理现象非常复杂，是利用高能量脉冲冲击靶材，其中包括了冲击之间相互作用过程，等离子物的形成以及加热成膜的生成过程。而激光脉冲沉积的薄膜生长可以分成四个步骤，1.激光打靶材并进行相互作用，2.靶材的融化以及等离子体的形成，3.靶材打出来的源打在基片上形成沉积，4.源在基片上形成核接着生长然后进行薄膜生长。利用激光脉冲沉积的生长工艺手段，容易获得期望化学计量比的多组分薄膜，同时其材料的生长速率高，衬底温度要求低，而生长的薄膜均匀性好，极具兼容性，因此其激光脉冲沉积的工艺已经越来越成为研究者材料生长的选择。

1.3.4 溶胶凝胶法(Sol-Gel)

溶胶-凝胶法是利用高活性组分的化合物做前驱体，在液相的状态下，进行原料的混合，进行一系列的化学反应，在溶液中形成透明溶胶体系的混合溶液，经过胶粒间的缓慢聚合，形成网络结构的胶体，这种胶体没有流动性，然后经过固化胶体，形成各种分子或者纳米结构的材料。而通过这种方式制备的样品，即将原料溶解于溶剂中，能够快速获得低粘度的溶液，这种溶液能够在分子水平上获得相关的均匀性，而又是配置溶液的相关优势所在，在配置溶液的时候，很容易进行材料的定量掺杂，同时化学反应极容易发生，并且温度较低。利用这种掺杂以及工艺手段很容易制备各种新型的材料。但是原料的昂贵，并且对身体有害，同时溶液混合凝聚的过程花费时间较长，而且在对凝胶固化的时候会产生很多微

孔，在这过程中也能产生很多气体和有机物。所以在衡量工艺的利弊后选择合适的工艺制备手段是至关重要的。

1.3.5 水热法

水热法的研究最早要追溯到19世纪地质学家模拟自然界矿物质形成的研究，在科学家建立了其理论框架后，水热法转向了晶体材料的研究。水热法为液相化学的范畴，水热法合成晶体的过程中，会发生各种各样的物理化学反应，保罗还原、氧化、沉淀、水解等。而最普遍的合成晶体的反应为水热结晶的方法。水热法合成的晶体晶面明确，表面应力较小，内部缺陷少，晶体质量较好等特点。但在生长过程中采用的是密闭的容器进行反应，这就导致了研究者无法对晶体的生长过程进行研究，同时对生长的设备要求高，需要满足耐高温耐高压，耐腐蚀的材料制作容器，这样成本大大增加，同时其生长过程的安全性较差，但正因为生长过程的密封性，在生长的过程中晶粒不易混入杂质，生长的晶体质量高。

1.4 氧化锌的能带及能带工程

电子能带是决定半导体材料潜在用途的关键因素。因此，对于应用于器件的一种材料，一个精确的半导体能带是至关重要的。很多的理论都在尝试各种复杂的理论进行对氧化锌能带的计算，无论该氧化锌是纤锌矿结构，或者闪锌矿结构，抑或是岩盐矿。同时，大量的实验数据也报告了纤锌矿结构的氧化锌的电子状态。而像 X 射线等则按照惯例被用在电子能量差的测试，其基本原理是通过在电子能级上电子的吸收，跳跃，辐射等一系列过程来测试其能级差。而另一种调查能级的手段是通过光电子能谱法。而在 1960 年，Thomas^[5]对氧化锌的能带结构就开始着手研究。他通过氧化锌的吸收特性开始，勾勒出了氧化锌的能带结构。其中价带是有类 P 态所勾勒出的，而导带是由类 s 态所勾勒出来的， Γ_7 是他的对称性的类别，之所以有三个能级构成，是考虑了自旋-轨道分裂和晶体场分裂的因素。这三个能级分别记录为 A、B、C。A、B 之间的间距差 6meV，B、C 之间的能级间距差 38meV。而后 Shindo^[6]提出了一些修正，提出阴离子 P 轨道能级以及阳离子 d

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.