

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: 19820121152754

UDC _____

廈門大學

硕士学位论文

非极性氧化锌薄膜的外延生长及相关掺氮
研究

Epitaxial growth of non-polar ZnO films and the related
nitrogen-doping studies

王小丹

指导教师姓名: 王惠琼 教授

专业名称: 光伏工程

论文提交日期: 2015 年 04 月

论文答辩时间: 2015 年 05 月

学位授予日期: 2015 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2015 年 05 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标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为(王惠琼)课题(组)的研究成果,获得(王惠琼)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,可以不作特别声明。)

声明人(签名): 王小丹

2015 年 5 月 22 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

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、缩印或者其它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，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。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）：王小丹

2015年5月22日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘 要

近几十年来，宽禁带化合物半导体ZnO材料由于其自身拥有的诸多优点而越来越受到研究者的重视，然而其 p 型材料制备的困难依然是制约其在光电器件方面大力发展的瓶颈。本论文的主要研究思想在于从ZnO的结构方面寻求p型掺杂研究的突破。主要是利用分子束外延 (MBE) 的技术分别在ZnO (10-10)和MgO (100) 两种衬底上分别同质和异质外延生长了纤锌矿 ZnO (10-10) 和 立方 ZnO (001)两种非极性的薄膜。并对ZnO (10-10)薄膜进行了掺氮的初步探索研究。采用原位的反射高能电子衍射 (RHEED)、原位的扫描隧道显微镜 (STM)、异位的原子力显微镜 (AFM)、异位的X射线衍射 (XRD) 对所生长的薄膜进行细致的结构分析；采用X射线光电子能谱 (XPS) 和透射谱进行薄膜的成分和电子结构的表征。

第一部分工作的研究表明，ZnO (10-10) 衬底上可得到表面比较平整的同质外延的无掺杂 ZnO (10-10) 薄膜；氮的掺入明显改变了ZnO (10-10) 的表面形貌，且N元素在薄膜中的成键状态会随着N与O的气压比例的变化而变化，通过适当的调控，可出现N替代O这种有利于ZnO的 p 型掺杂的缺陷。

第二部分工作的主要结果是利用“三步骤”的方法，在MgO (100)衬底上外延生长了通常在高压环境下制备的立方结构的ZnO薄膜。经检测推断，样品的表面薄膜层（约5 nm 厚）为ZnO相，缓冲层为ZnMgO相。缓冲层和薄膜层均可能顺延了衬底MgO的岩盐矿结构。由于立方的ZnO相对于纤锌矿的结构在p型掺杂方面具有一定的优势，本文工作的结果有望为 p 型ZnO材料的后续研究提供前期研究基础。

关键词：氮掺杂 ZnO；立方 ZnO；同质外延；非极性面。

Abstract

In recent decades, the wide-bandgap semiconductor ZnO has attracted much attention of the researchers because of its many advantages. However, its application in optoelectronics is still being hindered due to the difficulties in fabricating stable p-type materials. This work aims at seeking the possibility of p-type doping by using non-polar structure of ZnO. Both wurtzite ZnO (10-10) and cubic ZnO (001) films have been grown on the substrates of ZnO (10-10) and MgO (100), respectively, using molecular beam epitaxy (MBE) and have been characterized by a series of probes, including *in-situ* reflection high energy electron diffraction (RHEED), *in-situ* scanning tunneling microscopy (STM), *ex-situ* atomic force microscopy (AFM), *ex-situ* X-ray diffraction (XRD) for structural properties and X-ray photoelectron microscopy (XPS), transmission spectroscopy for chemical component and electronic property analysis.

The first part of the work shows smooth morphology of ZnO (10-10) films homoepitaxially grown on the ZnO (10-10) substrate. The morphology is obviously altered upon the inducing of N dopants. The bonding environments of N atoms are also found to depend on the ratio of N:O pressure. It is possible to achieve the ideal case of N replacing O, which is favorable for p-type doping by controlling the pressure ratio.

The second part of the work demonstrates the growth of cubic ZnO that is usually fabricated under high pressure using the substrate of rock-salt MgO (100). A “three-step” approach is adopted for growth and the overlayer is determined to be ZnO while the buffer interface layer is ZnMgO, both of which is speculated to follow the same rock-salt registry of the MgO substrate. As cubic ZnO has advantages over wurtzite ZnO in p-type doping, this work hopefully provides some guidelines for future research in p-type doping using cubic ZnO films.

Key words: N-doped ZnO; cubic ZnO; homoepitaxy; non-polar plane.

目 录

第一章 绪论	1
1.1 引言.....	1
1.2 ZnO 的晶体结构.....	1
1.3 ZnO 的晶格参数.....	13
1.4 ZnO 的能带结构及光学性质.....	14
1.5 ZnO 的掺杂性质.....	18
1.6 ZnO 薄膜的应用.....	19
1.7 本文的主要工作.....	20
参考文献.....	22
第二章 ZnO 薄膜的制备技术与表征方法	28
2.1 ZnO 薄膜的制备技术-分子束外延技术.....	28
2.2 ZnO 薄膜的表征技术.....	30
2.2.1 反射高能电子衍射(RHEED).....	30
2.2.2 X 射线衍射(XRD).....	32
2.2.3 原子力显微镜(AFM).....	33
2.2.4 扫描隧道显微镜(STM).....	34
2.2.5 X 射线光电子能谱(XPS).....	36
2.2.6 紫外-可见吸收和透射光谱 (XL)	37
参考文献.....	39
第三章 在 ZnO(10-10)上生长 ZnO 薄膜及 N 掺杂的研究	41
3.1 引言.....	41
3.2 ZnO 薄膜的制备与测试.....	42
3.3 结果与分析.....	43
3.3.1 薄膜的表面形貌.....	43
3.3.2 薄膜的电子结构.....	46
3.4 本章小结.....	47
参考文献.....	48
第四章 立方结构 ZnO 薄膜的制备与性能研究	50
4.1 引言.....	50
4.2 ZnO 薄膜的制备与测试.....	50

4.3 结果与分析	51
4.3.1 薄膜结构的分析.....	51
4.3.2 薄膜成分的分析.....	53
4.4 本章小结	55
参考文献	56
第五章 总结与展望	57
硕士期间发表论文	58
致 谢	59

厦门大学博硕士论文摘要库

Contents

1. Introduction.....	1
1.1 Foreword about zinc oxide.....	1
1.2 Crystal structure of ZnO.....	1
1.3 Lattice parameters of ZnO.....	13
1.4 Energy band gap structure and optical properties of ZnO.....	14
1.5 Properties of doped ZnO.....	18
1.6 Applications of ZnO films.....	19
1.7 Contents of the thesis.....	20
References.....	22
2. Principles of growth and characterization techniques.....	28
2.1 Growth methods of film (Molecular Beam Epitaxy)	28
2.2 Methods of characterization.....	30
2.2.1 Reflection reflection high energy electron diffraction (RHEED).....	30
2.2.2 X-ray diffraction (XRD).....	32
2.2.3 Atomic force microscopy (AFM).....	33
2.2.4 Scanning tunnel microscopy (STM).....	34
2.2.5 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).....	36
2.2.6 Transmission spectroscopy	37
References.....	39
3. The growth and investigation of ZnO films on ZnO (10-10) substrates without and with nitrogen doping	41
3.1 Introduction.....	41
3.2 Preparation and characterization of ZnO films.....	42
3.3 Results and discussions.....	43
3.3.1 Surface morphology of ZnO films.....	43
3.3.2 Electrical structure of ZnO films.....	46
3.4 Conclusions.....	47
References.....	48
4. The growth and investigation of cubic ZnO films on MgO (100)	50
4.1 Foreword about this chapter.....	50
4.2 Preparation and characterization of ZnO films.....	50

4.3 Results and discussion	51
4.3.1 Structural analysis of ZnO films.....	51
4.3.2 Component analysis of ZnO films.....	53
4.4 Conclusions	55
References	56
5.Summary and prospect	57
Publications	58
Acknowledgements	59

厦门大学博硕士学位论文摘要库

第一章 绪论

1.1 引言

作为 II-VI 族化合物半导体成员之一的 ZnO, 是一种直接带隙半导体材料, 有着独特的性质和优点, 如室温下禁带宽度为 3.37 eV、室温下激子束缚能为 60 meV、1975°C 的高熔点、高的化学稳定性、强的抗辐射能力、无毒无害等等。然而, 宽禁带半导体 ZnO 作为光电子材料的研究曾经一度受到冷落, 因为其紫外受激发射强度随温度升高而迅速猝灭。然而, 当研究者在室温下观测到 ZnO 微晶薄膜 (具有纳米结构) 的光泵激光发射时, ZnO 众多的优点以及其在许多科学领域和工业领域的应用前景逐渐受到重视, 例如在压电式换能器、光波导、声光介质、透明导电电极、导电气体传感器、可变电阻器、太阳能电磁以及光电子器件等等方面的应用, 因而迅速成为短波半导体激光器件材料研究的国际热点, 得到了广泛的关注和大量的研究。相关研究成果在 *Science*、*Physics Review Letters* 等著名国际学术刊物上均有报道^[1-4], 然而新的问题出现了, 那就是要制备出稳定、可重复生长的 p 型 ZnO 薄膜异常困难, 而只有当稳定、可重复的 p 型 ZnO 材料制备问题解决了, ZnO 的各种应用才可能付诸实践。因此, ZnO 的 p 型材料的制备成为了其应用实现的关键。

1.2 ZnO 的晶体结构

ZnO 是一种 II-VI 族化合物半导体, 它的离子性介于共价半导体和离子半导体之间。ZnO 的晶体结构有三种, 分别是纤锌矿 (B4)、闪锌矿 (B3) 和岩盐矿 (B1), 如图 1.1 所示。

在常温常压的条件下, ZnO 的热力学稳定相是这三种结构中的纤锌矿结构。对于闪锌矿结构的 ZnO, 只有当衬底是立方结构时, 才有可能制备出稳定的闪锌矿 ZnO 结构。而岩盐矿结构的 ZnO, 在压强非常高的条件下才可以得到。由于 ZnO 纤锌矿结构是三种结构中最稳定的, 也是三种结构中最复杂的, 因此这里对纤锌矿 ZnO 的晶体结构作比其它两种结构更为详细的说明。

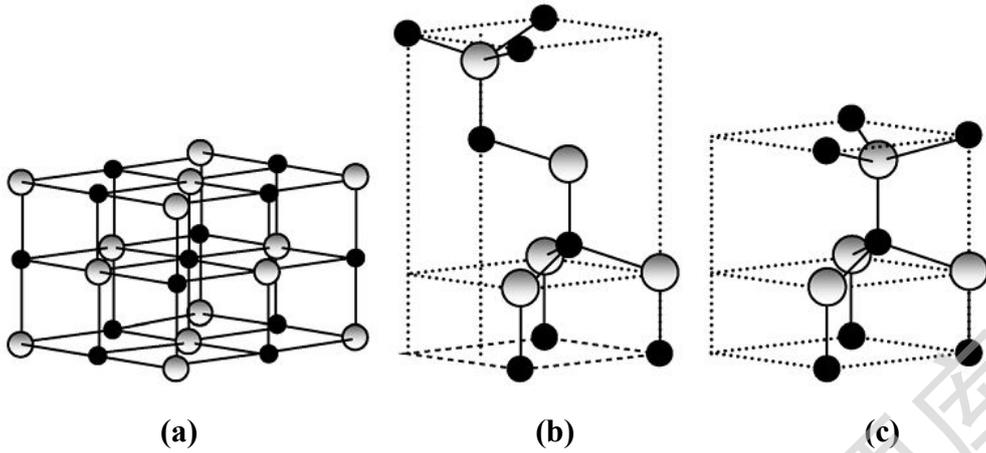


图 1.1 ZnO 晶体结构的球棍模型：

(a) 立方岩盐矿 (B1), (b) 立方闪锌矿 (B3) 和 (c) 六角纤锌矿 (B4), 其中灰色的小球代表 Zn 原子, 黑色的小球代表 O 原子^[2]。

理想的纤锌矿结构 ZnO 属于 $P6_3mc$ 空间群, 它的单位六方晶胞具有两个晶格指数, 可以用 a 和 c 来表示, 并且符合 $c/a = \sqrt{8/3} = 1.633$ 的比率。图 1.2 画出了纤锌矿 ZnO 结构的示意图。纤锌矿 ZnO 的结构是由两种六角密排亚点阵结构穿套组成的, 如图 1.2 所示。

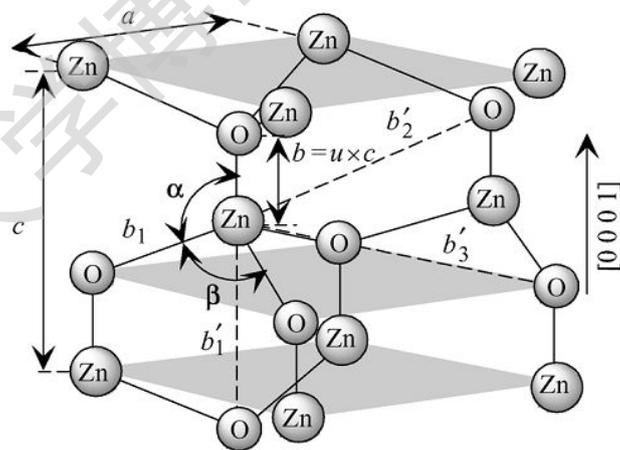


图 1.2 纤锌矿 ZnO 晶体结构的示意图。图中, 基面上的晶格常数为 a , 沿着 c 轴方向上的晶格常数为 c , 参数 μ 是 b 与 c 的比值, 理想情况下值为 0.375, b 是指平行于 c 轴方向的最近邻的两个原子之间的键长, α 和 β 代表的是键角, 理想情况下的值为 109.470° , 三种次近邻原子之间的键长分别用

b_1, b_2, b_3 表示^[2]。

在分数坐标中，这两套亚点阵结构中的同一种等价原子沿着三重轴 c 轴彼此发生了 $\mu = 3/8 = 0.375$ （理想情况下）的位移。也就是说，纤锌矿 ZnO 的结构，可以这样理解：有两套完全重合的六角密排结构，然后把其中一套沿着三重轴 c 轴移动 $3c/8$ 的长度，然后把其中一套点阵的原子看成是 Zn 原子，另外一套点阵的原子看成是 O 原子，就得到了纤锌矿 ZnO 的结构。参数 μ 可以定义为平行 c 轴方向上的最近邻原子之间的距离与晶格指数 c 的比值。我们经常把基面上的晶格指数（可以认为是六角形的边长）用 a 描述，把垂直于基面沿着 c 轴的晶格指数（可以认为是单位晶胞的高度）用 c 描述，如图 1.2 中的箭头所示。在纤锌矿 ZnO 结构中，每一个单胞（如图 1.3 所示）中包含四个原子，其中每一个 O 原子都是被四个 Zn 原子包围构成一个正四面体，每一个 Zn 原子都是被四个 O 原子包围构成一个正四面体。纤锌矿结构的单位晶胞基矢为：

$\bar{a} = a \left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0 \right)$, $\bar{b} = a \left(\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}, 0 \right)$, $\bar{c} = a \left(0, 0, \frac{c}{a} \right)$ 。如果以一个原子

（比如 Zn 原子）为原点建立笛卡尔坐标系，单元结构内四个基本原子的坐标可以表示为 $(0, 0, 0)$, $(0, 0, \mu c)$, $a \left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{6}, \frac{c}{2a} \right)$, $a \left[\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{6}, \left(\mu + \frac{1}{2} \right) \frac{c}{a} \right]$ ，它们代表的原子的顺序分别是：锌原子、氧原子、锌原子、氧原子。^[2]

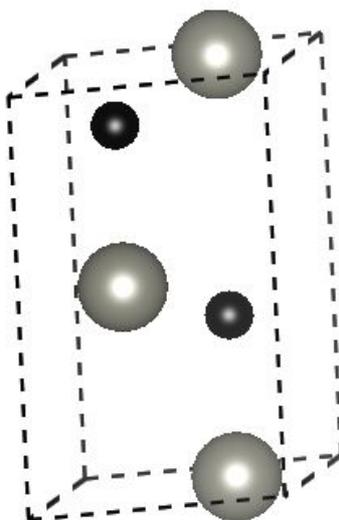


图 1.3 纤锌矿 ZnO 晶体结构的单位晶胞，其中灰色的小球代表 Zn 原子，黑色的小球代表 O 原子。

真实的 ZnO 晶体结构与理想的纤锌矿结构有些差别，可以通过改变 c/a 的比率或者 μ 的值来体现。在 GaN 的例子中，实验观察到 c/a 的值比理想情况下要小一些。 c/a 的比率与 μ 的值之间存在着很强的关联性，当 c/a 的比率值减小时，参数 μ 值会增大，通过这样一种方式，四面体角的价值会有所改变，但四面体中四个原子之间的距离可以几乎维持不变。在实际的 ZnO 纤锌矿结构中，一种原子其中的一个（比如 Zn 原子）与另外一种原子（比如 O 原子）中的四个构成的四面体中，其中一个键与另外三个键会有轻微的差异。如图 1.4 所示，以图中用字母 O 标记的 Zn 原子为中心组成的四面体中，四个 O 原子与 Zn 原子组成的键长有两种值，其中一个 O 原子（字母 A 标记）与 Zn 原子之间的键长会比另外三个 O 原子（以字母 B 所标记的 O 原子为代表）与 Zn 原子组成的键长要稍微长一点，也就是说 $|AO|$ 稍微大于 $|BO|$ 。

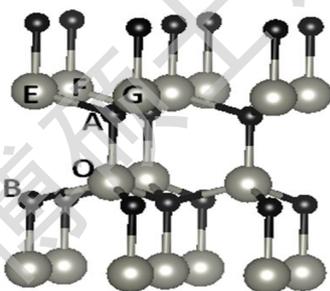


图 1.4 纤锌矿 ZnO 晶体结构模型图，其中灰色的小球代表 Zn 原子，黑色的小球代表 O 原子。

但是如果如下关系（1.1 式）成立，上面所提到的两种稍微有些差异的键长将会保持相等，即 $|AO|$ 与 $|BO|$ 相等。

$$\mu = \left(\frac{1}{3}\right) \left(\frac{a^2}{c^2}\right) + \frac{1}{4} \quad (1.1^{[2]})$$

这个公式可以按照如下的思路推出。以图 1.4 中的结构模型为参照，按照上文所说的意思，在理想情况下两种键长相等，即图中 A 代表的 O 原子到 E、F、G 代表的 Zn 原子之间的键长与 A 代表的 O 原子到 O 代表的 Zn 原子之间的键长

相等。在 O、E、F、G 构成的四面体中， $|AO|$ 与 $|AE|$ 、 $|AF|$ 、 $|AG|$ 均相等，可以用 μc 表示，根据几何关系可以算出 A 到 E、F、G 构成的平面的距离（用 h 表示）为 $\sqrt{\mu^2 c^2 - \frac{1}{3} a^2}$ 。不难看出 $|AO|$ 与 h 的数值和为 $c/2$ 的值，因此可以得出： $\mu c + \sqrt{\mu^2 c^2 - \frac{1}{3} a^2} = c/2$ ，整理可以得到 (1.1) 式。沿着 c 轴最近邻原子之间的键长（即图 1.4 中 A 与 O 之间的距离，用 b 表示）与偏离 c 轴最近邻原子之间的键长（即图 1.4 中 A 与 E 之间的距离，用 b_1 表示）也可以按以下式子计算出：

$$b = c\mu, b_1 = \sqrt{\left(\frac{\sqrt{3}a}{3}\right)^2 + \left(\frac{1}{2}c - \mu c\right)^2} \quad (1.2^{[2]})$$

除了最近邻原子之间的键长，还有三种不同的次近邻原子之间的键长，分别用 b'_1 （沿着 c 轴方向）， b'_2 ， b'_3 来表示，文献^[1]中给出了它们的计算公式：

$$\begin{aligned} b'_1 &= c(1 - \mu), \\ b'_2 &= \sqrt{a^2 + (\mu c)^2}, \\ b'_3 &= \sqrt{\frac{4}{3}a^2 + c^2\left(\frac{1}{2} - \mu\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{2}{\sqrt{3}}a\right)^2 + \left(\frac{1}{2}c - \mu c\right)^2} \end{aligned} \quad (1.3^{[1]})$$

键角 α 和 β 也在文献^[1]中给出来了：

$$\begin{aligned} \alpha &= \pi/2 + \arccos\left[\left(\sqrt{1 + 3(c/a)^2(-\mu + 1/2)^2}\right)^{-1}\right], \\ \beta &= 2 \arcsin\left[\left(\sqrt{\frac{4}{3} + 4(c/a)^2(-\mu + 1/2)^2}\right)^{-1}\right] \end{aligned} \quad (1.4^{[1]})$$

以上两个式子可以整理为如下式子：

$$\begin{aligned} \cos(\alpha - \pi/2) &= \frac{\frac{\sqrt{3}a}{3}}{\sqrt{\left(\frac{\sqrt{3}a}{3}\right)^2 + \left(\frac{c}{2} - \mu c\right)^2}} = \frac{\frac{\sqrt{3}a}{3}}{b_1}, \\ \sin \frac{\beta}{2} &= \frac{\frac{a}{2}}{\sqrt{\left(\frac{\sqrt{3}a}{3}\right)^2 + \left(\frac{c}{2} - \mu c\right)^2}} = \frac{a/2}{b_1} \end{aligned} \quad (1.5)$$

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.