

温度对 ZnO/Al₂O₃(0001)界面的吸附、扩散及生长初期模式的影响*

杨 春¹⁾²⁾ 余 毅³⁾ 李言荣²⁾ 刘永华⁴⁾

1) 四川师范大学计算机软件重点实验室, 成都 610068)

2) 电子科技大学微电子与固体电子学院, 成都 610054)

3) 四川师范大学化学学院, 成都 610068)

4) 中国工程物理研究院化工材料研究所, 绵阳 621900)

(2005 年 3 月 18 日收到 2005 年 7 月 4 日收到修改稿)

构建了一个 ZnO 沉积在 α -Al₂O₃(0001) 表面生长初期的模型, 采用基于密度泛函理论的平面波超软赝势法进行了动力学模拟. 发现在 400, 600 和 800 °C 的条件下界面原子有不同的扩散能力, 因此温度对 ZnO/ α -Al₂O₃(0001) 表面界面结构以及 ZnO 薄膜生长初期模式有决定性的影响. 在整个 ZnO 吸附生长过程中, O 原子的扩散系数大于 Zn 原子的扩散系数, O 原子的层间扩散对薄膜的均匀生长起着重要作用. 进一步从理论计算上证实了 ZnO 在蓝宝石(0001)上两种生长模式的存在. 400 °C 左右生长模式主要是 Zn 螺旋扭曲生长, 具有 Zn 六角平面对称特征, 且有利于 Zn 原子位于最外表面. 600 °C 左右呈现为比较规则的层状生长, 且有利于 O 原子位于最外表面. 模拟观察到在 ZnO 薄膜临近 Al₂O₃ 基片表面处, Zn 的空位缺陷明显多于 O 的空位缺陷.

关键词: 扩散, 薄膜生长, α -Al₂O₃(0001), ZnO

PACC: 7850, 6170, 6770

1. 引 言

在蓝宝石(α -Al₂O₃)基片上, 采用脉冲激光沉积(PLD)分子束外延(MBE)技术生长 ZnO 高质量薄膜, 具有在光电器件、半导体激光器件方面的应用前景^[1]. 实验研究表明^[2-5], 在 α -Al₂O₃(0001) 表面采用 PLD-MBE 法生长 ZnO 薄膜具有 *c* 轴取向, 且 Zn 六角对称结构与基底 Al₂O₃ 的 O 六重对称结构相比有约为 30° 的偏转角. 由于实验无法获得沉积粒子在表面迁移、扩散、吸附、成键、解吸附等更多的信息, 实验并不能确定 ZnO 薄膜生长方向究竟是 [0001] 还是 [000 $\bar{1}$] 以及 ZnO/ α -Al₂O₃(0001) 表面界面的原子结构信息. 再有, 虽然实验观察到温度决定了 ZnO 薄膜的两种生长模式, 但并未揭示温度对生长模式影响的机理. 对于这些问题, 都需要在理论上做进一步的计算研究.

在前期的工作中, 我们首先对 α -Al₂O₃(0001) 基片表面原子^[6]与电子结构^[7]进行了理论研究, 并且

对单分子 ZnO 在 (1 × 2) α -Al₂O₃(0001) 基片表面的吸附进行了一系列的理论计算^[8-11]. 然而, 对于薄膜生长初期, 需要研究多个沉积粒子在表面的扩散与吸附过程, 而且温度对这一过程影响非常显著. 本文主要讨论了 400, 600, 800 °C 温度对 ZnO/ α -Al₂O₃(0001) 表面界面原子扩散的影响, 以及界面原子不同的扩散能力对 ZnO 薄膜生长初期模式的影响.

2. 模型与计算方法

在 PLD 制备薄膜中, 为了描述沉积速率, 通常定义原子覆盖度 θ 为表面沉积粒子所占的格点数 *n* 与基片表面总的格点数之比. 在周期边界条件下, 首先对 2 × 2 的 α -Al₂O₃(0001) 超晶胞进行切割, 形成表层为 Al 原子终止结构的 6 层薄片模型, 并进行了表面结构优化^[6, 7], 进一步构成覆盖 3 层 ZnO 的计算模型, 该模型相当于 ZnO 覆盖度为 1.4 层. 图 1 为这一模型侧视图. 由图 1 可见, 已有一层 ZnO 吸附在表面(其吸附过程参见文献 [8, 10]), 第二层、第三层

* 国家重点基础研究发展规划(批准号: 51310Z03), 四川省应用基础研究基金(批准号: 02GY029-006)和四川省教育厅科研基金重点项目(批准号: 2002A086)资助的课题.

的 ZnO 正在从空中沉积到表面,我们称其为新增 ZnO 分子,它们之间的距离都大于 0.3 nm. 计算中,充分考虑了真空区高度较小对计算的影响,真空层设为 2.0 nm.

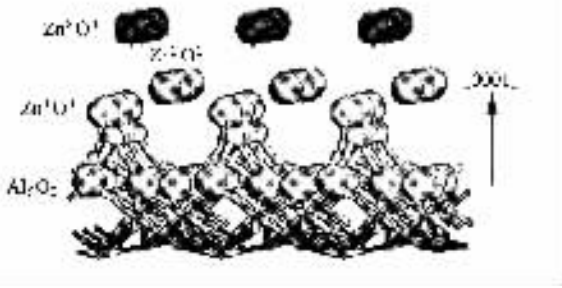


图 1 多 ZnO 吸附生长模型侧视图(相当于覆盖度为 1.4 层)
Zn¹O¹ 表示沉积的第一层 ZnO, Zn²O² 和 Zn³O³ 分别表示新增的第二层和第三层 ZnO

本文计算采用了 CASTEP 软件包的基于密度泛函理论(DFT)的分子动力学方法^[12],运用 Vanderbilt 提出的超软赝势(USP)^[13]来描述离子实与价电子之间的相互作用(O 2s²2p⁴, Al 3s²3p¹, Zn 3d¹⁰4s²).对电子交换相关项的计算选择了广义梯度近似(GGA)(PW91)形式^[14].采用了与文献[8—10]相同的计算精度,截断能 E_{cut} 取为 340 eV. 温度分别设为 400, 600, 800 °C, 积分时间步长设为 1.0 fs. 布里渊区 k 点取的是 $5 \times 5 \times 1$, 即 25 个 k 点,在每一步动力学

Kohn-Sham 方程求解中,电子能量自洽最小化运用了基于共轭梯度技术的全带方法^[14],其精度达到了每个原子 5.0×10^{-6} eV. 所有计算是在 Dell-530T 工作站组成的并行系统中完成的.在以前的吸附研究中^[8—10],ZnO 在 α -Al₂O₃(0001) 表面吸附的物理化学行为主要发生在 0—1.2 ps 之间,由此对薄膜的进一步形成起到非常重要的影响^[8—10].因此,本文重点探讨在 0—1.2 ps 时间段内,400,600,800 °C 温度对表面界面结构的影响.

3. 结果与讨论

3.1. 温度对 ZnO/Al₂O₃ 表面界面的影响

通过对 1.4 层 ZnO 的吸附生长模型的动力学模拟,我们观察到 ZnO 成膜初期的过程是 Zn, O 原子表面吸附、彼此成键与离解之间的一个竞争过程,同时伴随着反应扩散.温度不同,ZnO/Al₂O₃(0001)的界面结构不同.随着体系的能量振荡下降,薄膜逐渐形成,其吸附成键作用大于离解作用.在 400,600,800 °C 体系能量相对最低的状态下,我们分别给出了 ZnO/Al₂O₃(0001)的界面结构,如图 2 所示.由图 2 可知,400 °C 温度较低,有利于形成(0001)-Zn 的表面结构,其薄膜界面中存在较多的空位缺陷.600 °C

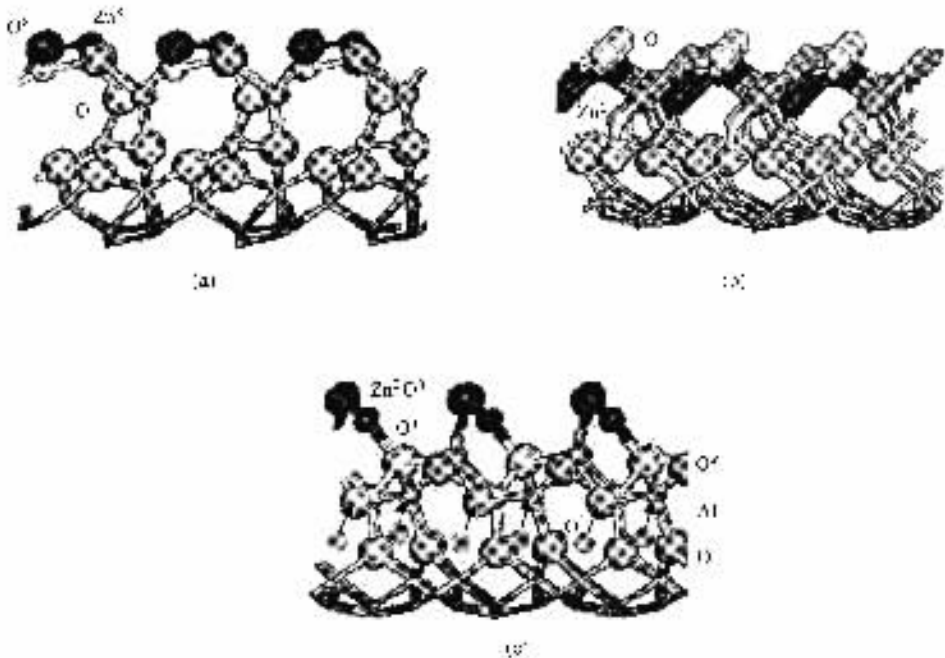


图 2 体系能量位于相对最低状态下的 ZnO/Al₂O₃(0001) 界面结构 (a)400 °C (b)600 °C (c)800 °C.图中标注同图 1.(c)图中箭头方向为表面 Al 原子、O 原子扩散方向

左右表面界面结构规则,有利于形成 O 原子为薄膜表面终止原子的结构,600 °C 是蓝宝石上生长 ZnO 薄膜的理想温度.800 °C 的温度会导致 α -Al₂O₃(0001)表面原子离解,形成混合无定型的界面结构.

温度对界面原子的扩散能力影响显著,尤其表现在温度对临近 Al₂O₃(0001)表面的第一层 Zn 原子、O 原子的影响,其中温度对 O 原子的层间扩散力影响最为明显.特定的温度下,O 原子的反应扩散导致 ZnO 生长过程中表面界面相变.在 600 °C 生长初期,就存在两种表面界面结构.一种是以 Zn 原子为终止的表面结构,且 ZnO [10 $\bar{1}0$] 平行于基片 [10 $\bar{1}0$].另一种是薄膜的 Zn 六角对称相对于基片表面 O 的六角对称有明显偏转角,ZnO 薄膜 [10 $\bar{1}0$] 趋于平行于基片 [11 $\bar{2}0$].这两种表面界面结构之间的势垒高度约为 1.6 eV.400 °C 时,O 原子的层间扩散力较弱,不利于薄膜层状生长和形成均匀光滑的表面.800 °C 基片表面 O 原子向 ZnO 薄膜层中扩散,导致界面结构混乱,且有大量的 O 空位.

3.2. 温度对扩散的影响

由于 ZnO 沉积粒子在表面发生了强烈的化学吸附^[8-10],因此有较长的驻留时间,在稳定结构形成之前,沉积粒子伴随着不断的扩散运动.固体中的扩散是一个热激活过程,扩散系数反应了原子扩散能力.我们模拟了不同温度下界面原子的运动轨迹,可以准确得到不同温度下第一层 Zn 原子、O 原子的坐标位置和扩散速率,由此可以计算出 0—1.2 ps 时间段内原子的扩散系数.图 3(a)显示了 O 原子在不同

时间阶段的扩散系数,图 3(b)显示了 Zn 原子和表面 Al 原子的扩散系数.对比图 3(a)和(b)可知,在整个 ZnO 吸附生长过程中,O 原子的扩散系数大于 Zn 原子的扩散系数,尤其是在生长的最初期(0.3 ps 内).图 3 中计算得到 O 原子的扩散系数为 $1.5 \pm 0.2 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,明显大于 Zn 的扩散系数($1.0 \pm 0.13 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).当 ZnO 薄膜雏形形成后,即相对较稳定态的吸附(0.6 ps 内),Zn、O 原子扩散系数显著降低(低于 $8.0 \pm 0.13 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).由图 3(a)中明显可见,600 °C 时 O 原子的扩散系数在 0.6—0.8 ps 之间增大.观察动力学轨迹,这一阶段主要表现为 O 原子的层间扩散增大,如图 4(a)所示.第一层 O 原子向外扩散,而原来第三层中的 O 原子向下扩散,最后形成如图 4(b)所示的结构.扩散导致了两种表面界面结构的形成,图 4(c)和(d)分别为两种界面结构的俯视图.文献[2—5]运用同轴碰撞离子散射谱、x 射线衍射等实验观察温度为 400—550 °C 时,ZnO c 轴方向生长在 α -Al₂O₃(0001)表面分别为扭曲平面生长(twisted in-plane oriented),特征是 ZnO [10 $\bar{1}0$] 平行于基片 [10 $\bar{1}0$],且有利于 Zn 原子处于最外表面,而在 550—800 °C 时 ZnO 薄膜生长特征为规则排列平面生长(aligned in-plane oriented),ZnO [10 $\bar{1}0$] 平行于基片 [11 $\bar{2}0$],且有利于 O 原子处于薄膜最外表面.我们认为,这两种生长模式在 ZnO 薄膜的生长过程中相互竞争,并导致不同的表面界面结构,它们之间的势垒高度约为 1.6 eV.这两种表面界面相变主要归因于温度对最初表面粘附的 O 原

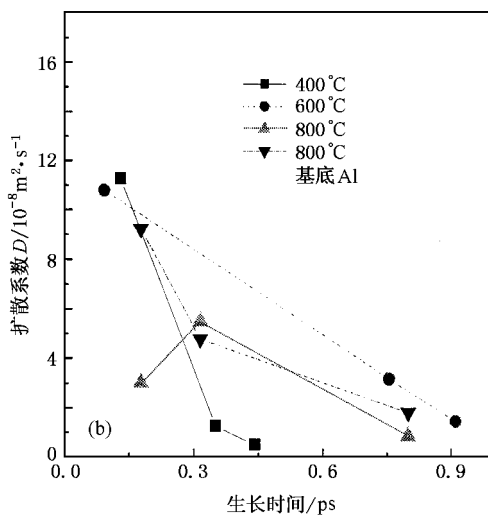
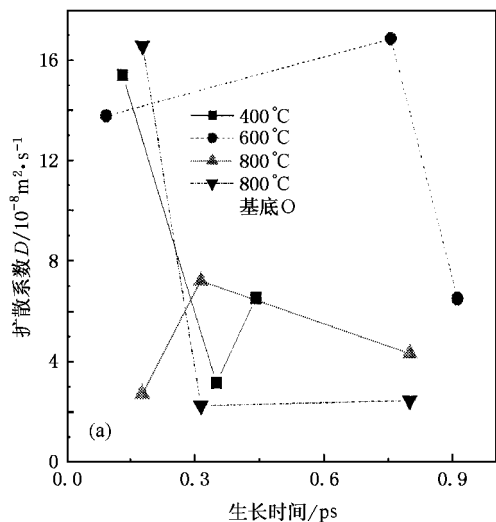


图 3 0—1.2 ps 时间段内界面原子的扩散系数 (a)界面第一层 O 原子的扩散系数 (b)界面第一层 Zn 原子和 Al 原子的扩散系数

较强,使得薄膜有利于均匀生长,而 400 °C 左右 O 原子的层间扩散力较弱,不利于薄膜层状生长和形成均匀光滑的表面,必定生成较多的空位缺陷.这从理论计算上进一步证实了文献 [2—4] 的实验研究.由

于 800 °C 基片表层 O 原子的扩散系数高达 $1.66 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, Al 原子的扩散系数达到 $9.235 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,使得表面的 O 原子和 Al 原子向 ZnO 薄膜层中扩散,模拟中没有出现规则的界面结构(图略).

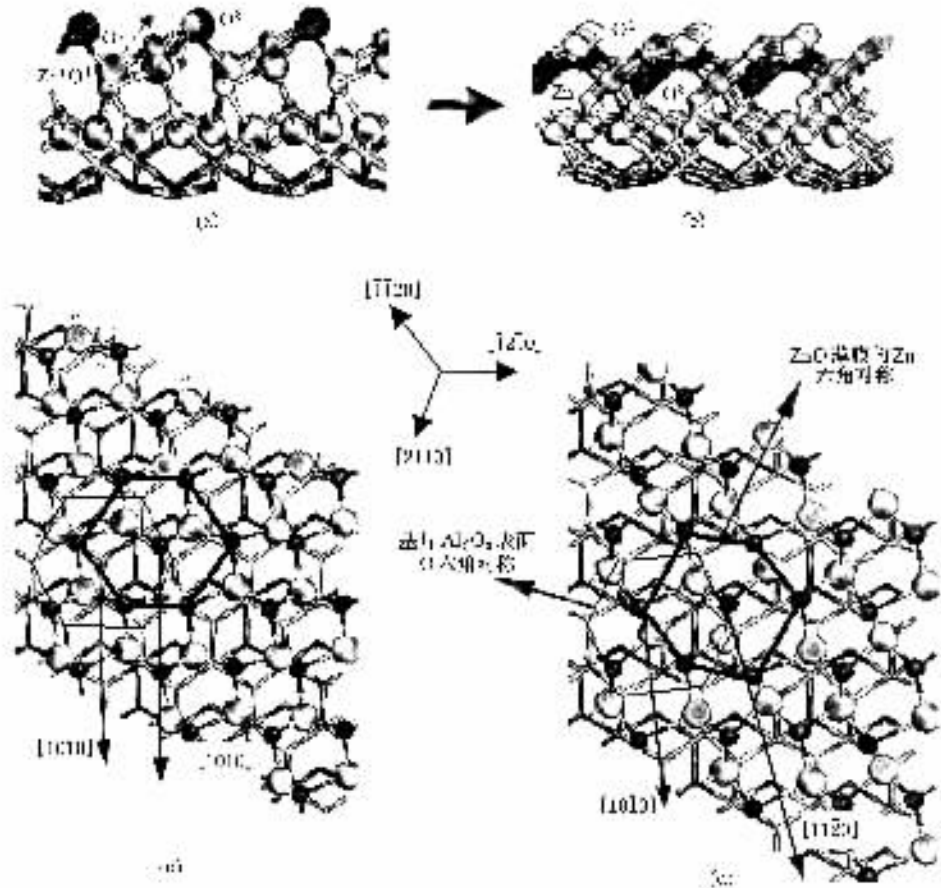


图 4 600 °C 两种表面界面结构相变的俯视图 (a) 600 °C 时 0.6—0.8 ps 界面 O 原子的扩散方向 (b) 越过 1.6 eV 势垒后界面原子结构 (c) 扭曲平面生长俯视图 (ZnO [110] 平行于基片 [1010]) (d) 规则排列平面生长俯视图 (ZnO [110] 平行于基片 [1120]). 图中较大的球棍模型代表 ZnO, 底层较细的棍状代表 Al₂O₃, 黑色较粗的六角形显示 Zn 的六角对称结构, 较细线条的六角形为基片表面 O 的六角对称结构

3.3. 400, 600 °C 的生长模式

图 5 描绘了我们模拟得到的 ZnO 薄膜生长的层

状结构(以 Zn 单层划分). 运用电子局域函数(ELF)图可以直观地得到价电子局域分布情况^[15—18], 图 6 显示了图 5 中每层原子的电子密度. 图 5 (b) 显示了



图 5 ZnO 薄膜生长初期形成的层状结构 (a) 400 °C (b) 600 °C



600 °C 下生长的 ZnO 薄膜具有明显 Zn-O 双层结构, 推测其生长模式为层状生长. 而在同样的体系下, 400 °C 的情况则多了一层 Zn 原子层结构(图 5(a)), 其界面处有较大的空洞. 400 °C 下 ZnO 生长并没有出现 600 °C 时的良好层次结构, 其生长模式与 600 °C 并不相同.

从图 6(f)中可观察到, 600 °C 的 ZnO 最外表面有非常规则的 Zn 六角对称结构, 而 400 °C 情况在最外表面并未出现 Zn 六角对称结构(图 6(c)). 非常有趣的是, 如果将图 6(b)和(c)重叠后, 就会有规则的 Zn 六角对称平面结构, 见图 6(d). 这表明, 温度为 400 °C 下能够形成 Zn 六角对称结构的 ZnO 薄膜, 其生长方式为螺旋式的平面生长. 温度为 600 °C 更有利于 ZnO 有规则的平面生长, 形成结构良好的 ZnO 薄膜. 两种温度都表明 ZnO 薄膜生长方向为 *c*

轴方向. 我们进一步从理论计算上证实了 ZnO 两种生长模式的实验研究^[2-5], 即 400 °C 左右生长模式主要是以 Zn 螺旋扭曲生长, 仍然具有 Zn 六角平面对称特征, 且有利于 Zn 原子位于结构的最外表面. 600 °C 左右为比较规则的层状生长, 有利于 O 原子位于结构的最外表面.

从图 6 中 ZnO 各层的 ELF 图发现, 模拟所得到的 ZnO 薄膜中存在一些非常稀疏的电子密度区域, 表明有一定的 O₂Zn 空位. 在覆盖度并不大(1.4 层)的情况下, 可能使得薄膜生长并不是非常致密, 而存在一定量的空位缺陷. 与 ZnO 纤锌矿密堆积结构相比, 发现在 600 °C 1.4 层情况下, 临近 Al₂O₃ 基片表面的一层中存在较多的 Zn 缺陷(如图 6(a)), 平均每个 O 六角对称单元中缺 2 个 Zn 原子和 1 个 O 原子. 因此, 适当增加 ZnO 的沉积速率, 即增加覆盖

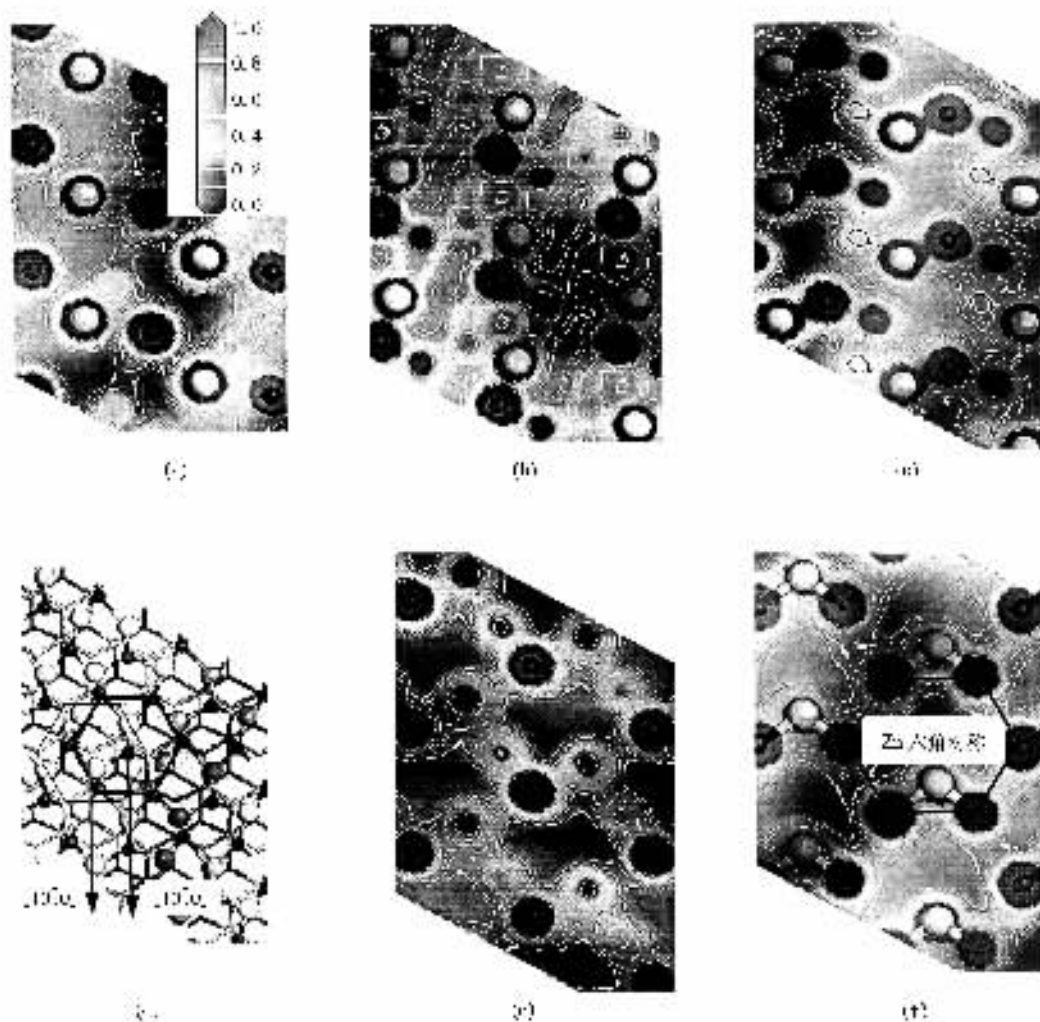


图 6 ZnO/ α -Al₂O₃(0001)表面界面各层 ELF 图 (a)400 °C (b)400 °C (c)400 °C 和 (e)600 °C (f)600 °C 分别对应图 5(a)中 L1, L2, L3 和图 5(b)中 L1, L2 各原子层的电子密度. (d)为(a)(b)(c)三图重叠后形成的薄膜顶视结构图, 其中, 灰色较大的球代表 O 原子, 黑色较小的球代表 Zn 原子

度,可以减少 ZnO 薄膜表面界面的空位缺陷.我们推测,如果在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001)基片表面进行表面活性剂处理,增加一定量的单质 Zn,能够大大减少表面界面处的 Zn 空位缺陷,进一步生长出致密优质的 ZnO 薄膜.

4. 结 论

ZnO/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001)薄膜生长初期,温度对界面原子的扩散能力影响显著,尤其对临近 Al_2O_3 (0001)表面的第一层 Zn 原子、O 原子,其中温度对 O 原子的层间扩散力影响最明显.在整个 ZnO 吸附生长中,O 原子的扩散系数大于 Zn 原子的扩散系数,尤其是在生长的最初期(0.3 ps 内),O 原子的扩散系

数明显大于 Zn 原子的扩散系数.在 600 °C 左右,O 原子的层间扩散使得薄膜有利于均匀生长,而 400 °C 左右 O 原子的层间扩散力较弱,不利于薄膜层状生长和形成均匀光滑的表面.800 °C Al_2O_3 (0001)表层 O 原子、Al 原子的扩散系数太高,没有出现规则的界面结构.400 °C 左右生长模式主要是以 Zn 螺旋扭曲生长,仍然具有 Zn 六角平面对称特征,且有利于 Zn 原子位于最外表面.600 °C 左右为比较规则的层状生长,有利于 O 原子位于最外表面.临近 Al_2O_3 基片表面层中,Zn 的空位缺陷多于 O 的空位缺陷,在 ZnO 薄膜沉积中,在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001)基片表面上增加活性剂单质 Zn,有利于生长出致密优质的 ZnO 薄膜.

-
- [1] Millon E , Albert O , Loulergue J C *et al* 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 6937
- [2] Ohnishi T , Ohtomo A , Kawasaki M *et al* 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 824
- [3] Ohkubo I , Ohtomo A , Ohnishi T *et al* 1999 *Surf. Sci.* **443** L1043
- [4] Ohkubo I , Matsumoto Y , Ohtomo A *et al* 2000 *Appl. Surf. Sci.* **159—160** 514
- [5] Sang H B , Sang Y L , Beom J J 2001 *Appl. Surf. Sci.* **169—170** 525
- [6] Yang C , Li Y R , Xue W D *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2268 (in Chinese) [杨 春、李言荣、薛卫东等 2003 物理学报 **52** 2268]
- [7] Yang C , Yu Y , Li Y R *et al* 2004 *Chin. J. Chem. Phys.* **17** 537 (in Chinese) [杨 春、余 毅、李言荣等 2004 化学物理学报 **17** 537]
- [8] Yang C , Li Y R , Xue W D *et al* 2004 *Sci. China G* **34** 300 (in Chinese) [杨 春、李言荣、薛卫东等 2004 中国科学 G **34** 300]
- [9] Yang C , Li J S , Li Y R *et al* 2004 *Chem. J. Chin. Univ.* **25** 1897 (in Chinese) [杨 春、李金山、李言荣等 2004 高等学校化学学报 **25** 1897]
- [10] Yang C , Li Y R , Li J S 2004 *Phys. Rev. B* **70** 045413
- [11] Yang C , Li Y R , Yan Q L *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2364 (in Chinese) [杨 春、李言荣、颜其礼等 2005 物理学报 **54** 2364]
- [12] Payne M C , Teter M P , Allan D C *et al* 1992 *Rev. Mod. Phys.* **4** 1045
- [13] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [14] Perdew J P , Chevary J A , Vosko S H *et al* 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [15] Tsirelson V , Stash A 2002 *Chem. Phys. Lett.* **351** 142
- [16] Santis D L , Resta R 1999 *Solid State Commun.* **111** 583
- [17] Santis L D , Resta R 2000 *Surf. Sci.* **450** 126
- [18] Hector L G Jr , Opalka S M , Nitowski G A *et al* 2001 *Surf. Sci.* **494** 1

Temperature effect on the adsorption , diffusion and initial growth mode of ZnO/Al₂O₃(0001) from first principles *

Yang Chun^{1,2)} Yu Yi³⁾ Li Yan-Rong²⁾ Liu Yong-Hua⁴⁾

1 \AA Key Laboratory of Computer Software , Sichuan Normal University , Chengdu 610068 , China)

2 \AA Institute of Microelectronics and Solid State Electronics , University of Electronic Science and Technology of China , Chengdu 610054 , China)

3 \AA Institute of Chemistry Science , Sichuan Normal University , Chengdu 610068 , China)

4 \AA Institute of Chemical Materials , China Academy of Engineering Physics , Mianyang 621900 , China)

(Received 18 March 2005 ; revised manuscript received 4 July 2005)

Abstract

A heteroepitaxial growth model of the ZnO film on sapphire(0001) is simulated using the plane wave ultrasoft pseudo-potential method based on density functional theory. It is found that interfacial atoms have different diffusivity at 400 , 600 and 800 °C. The temperature has a decisive effect on the surface and interface structures of ZnO/ α -Al₂O₃(0001) and on the growth mode of ZnO thin films. In the whole process of the adsorption and growth of ZnO , the diffusivity of O atoms is higher than that of Zn , and the interlayer diffusion has an important role in the homogeneous growth of the thin films. There exist two growth modes of ZnO on sapphire(0001) , which is further demonstrated by theoretical calculation. The growth mode at about 400 °C has the character of mainly spiral-twisted growth with Zn hexagonal symmetry structure , and it is favorable for forming the Zn-terminated surface. In the case of 600 °C , a regular in-plane growth is observed , which facilitates the O-terminated surface of the ZnO thin film. It can be concluded from the calculation that the number of Zn vacancies is greater than that of O in the atomic layer of ZnO film near the α -Al₂O₃(0001) substrate surface.

Keywords : diffusion , films growth , α -Al₂O₃(0001) , ZnO

PACC : 7850 , 6170 , 6770

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 51310Z03) , the Application and Basic Research Foundation of Sichuan Province , China (Grant No. 02GY029-006) , and the Key Program of Scientific Research Foundation of Education Bureau of Sichuan Province , China (Grant No. 2002A086) .