

國立交通大學
材料科學與工程學系
碩士論文

脈衝雷射沉積法成長非極性摻雜鋁之氧化鋅磊晶薄膜於 R 面

(1 $\bar{1}$ 02) 藍寶石基板

**Epitaxial Growth of Non-polar Al-doped ZnO Thin Films on
R-sapphire(1 $\bar{1}$ 02) by Pulsed Laser Deposition**

研究生：劉原安

指導教授：張立 博士

中華民國九十八年七月

脈衝雷射沉積法成長非極性摻雜鋁之氧化鋅磊晶薄膜於R面(1 $\bar{1}$ 02)

藍寶石基板

**Epitaxial Growth of Non-polar Al-doped ZnO Thin Films on
R-sapphire(1 $\bar{1}$ 02) by Pulsed Laser Deposition**

研究生：劉原安

Student: Yuan-An Liu

指導教授：張立

Advisor: Dr. Li Chang

國立交通大學

材料科學與工程學系



Submitted to Department of Materials Science and Engineering

College of Engineer

National Chiao Tung University

In partial Fulfillment of Requirements

For the Degree of

Master

In

Materials Science and Engineering

July 2009

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十八年七月

脈衝雷射沉積法成長非極性摻雜鋁之氧化鋅磊晶薄膜於 R 面(1 $\bar{1}$ 02) 藍寶石基板

學生：劉原安

指導教授：張立

國立交通大學材料科學與工程學系碩士班

中文摘要

本論文使用脈衝雷射沉積法(pulsed laser deposition, PLD)於 r 面(1 $\bar{1}$ 02) 藍寶石(sapphire)基板上成長摻雜鋁之氧化鋅(AZO)非極性(11 $\bar{2}$ 0)磊晶薄膜，膜厚約為 200-500nm。PLD 使用準分子 KrF 雷射(波長 248nm)剝離 AZO 靶材組成為(ZnO: 1wt% Al₂O₃)。為了得到較佳品質的 AZO 薄膜，PLD 製程除了改變雷射功率及頻率(XRD)、原子力顯微鏡(AFM)、掃描式電子顯微鏡(SEM)、穿透式電子顯微鏡(TEM)分析薄膜結構特徵與表面形貌外，並利用 UV-可見光吸收光譜、光激發光譜(PL)與霍爾量測，測量薄膜之光電性質。XRD θ - 2θ 的分析可以發現在基板溫度高於 600°C 時，AZO 薄膜為 a 面(11 $\bar{2}$ 0)的磊晶，而較低之基板溫度，則有 c 面的訊號出現。X 光束沿著 c 軸方向所測得 XRD rocking curve 之半高寬為 1.3°，從 SEM 與 AFM 觀察所成長的 AZO 磊晶薄膜，發現到具有週期性的長條狀排列，寬度約為 25nm。藉由 TEM 的觀察，發現平行長條狀的方向為 AZO 的 m 軸 [1 $\bar{1}$ 00]，並且在橫截面的 TEM 影像中觀察到週期性的傾斜排列，可與 SEM、AFM 影像中表面的長條狀排列相對應。傾斜狀的排列是由界面處垂直的排列轉向而成，其傾斜方向為 [22 $\bar{4}$ 3]。表面形狀呈現鋸齒狀，AZO/sapphire 界面無中間相形成。在電性方面，電阻率介於 10⁻³ 到 10⁻⁴Ωcm，載子濃度則介於 10¹⁹ 與 10²⁰cm⁻³ 之間，最好的電子遷移率為 46cm/V-s，電子遷移率隨著結晶品質的提升而增加。PL 光譜的近帶隙(band edge emission)發光峰值約在 3.264eV。

Epitaxial Growth of Non-polar Al-doped ZnO Thin Films on R-sapphire(1 $\bar{1}$ 02) by Pulsed Laser Deposition

Student: Yuan-An Liu

Advisor: Dr. Li Chang

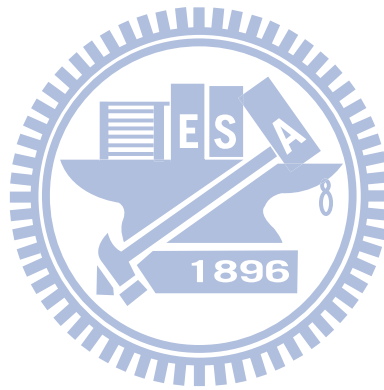
Department of Materials Science and Engineering

National Chiao Tung University

ABSTRACT

Non-polar a-axis [11 $\bar{2}$ 0] orientated ZnO:Al (Zn_{0.99}Al_{0.01}O) films in 200-500nm thickness were deposited on r-sapphire at different substrate temperature and oxygen ambient by pulsed laser deposition (PLD). An excimer KrF laser (wavelength = 248nm) was used for PLD. The target composition was 1wt% Al₂O₃ in ZnO. In order to deposit good-quality AZO films, PLD were performed at various conditions such as varying laser power with different frequency, substrate temperature, oxygen partial pressure, and working distance. X-ray diffraction, atomic force microscopy, scanning electron microscopy, and transmission electron microscopy were utilized for microstructural characterization, while UV-visible absorption spectroscopy, photoluminescence and Hall measurements were used for measurements of optical and electrical properties. XRD shows that epitaxial a-plane AZO can be obtained at high substrate temperature, above 600°C, while deposition at lower temperature may result in formation of a small amount of c-plane AZO phase. Full-width half maximum values of XRD rocking curves show the quality of crystallinity of AZO films in the range of 1.3-1.5° for (0002) peak. Plan-view SEM and AFM clearly show stripe-like surface morphology of AZO films in a periodic width of 25nm. Cross-sectional TEM with selected area diffraction and XRD phi-scan results

identify that the elongated orientation of AZO stripes actually along m-axis $[1\bar{1}00]$. TEM in cross section revealed that AZO after 20nm growth has been tilted toward $[22\bar{4}3]$ away from the surface normal, and the surface exhibits in saw-tooth morphology. The resistivity of the AZO films were measured in 10^{-3} to $10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$ range, and the carrier concentration ranges from 10^{19} to 10^{20}cm^{-3} , the highest mobility is about $45\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. The band edge emission in PL is found at the peak of 3.264eV .



誌謝

隨著碩士論文逐步完稿，在交大材料系六年的日子也即將劃上句點。回想起當年成為大學新鮮人的喜悅，更讓人珍惜這段在交大材料的時光。

首先，要向我的指導老師張立教授致上最高的謝意。自從大學三年級加入老師實驗室以來，老師嚴謹的治學與研究風格對我的學習及研究有相當的啟發。老師豐富的學識以及對研究發展的掌握引導我的研究方向，且在研究上給予關鍵的指導。在老師自由的學風下，讓我能夠在研究上有更多發揮的空間。論文最後的完成更要感謝老師鉅細靡遺的訂正，使本論文能更加完整。我也要感謝百忙中撥出時間擔任口試委員的吳耀銓教授、盧廷昌教授與陳厚光助理教授，因為口試委員們的指導，使得論文中的錯誤能夠即時更正。

在實驗室幾年的時光中，特別要感謝實驗室中學長姐在各方面的協助尤其是在研究上的指導與協助。岳翰學長，研究上有著與老師相當的嚴謹態度，在我學習試片製備上給予寶貴的建議，每當實驗上有特別的困難，學長總是以其專業的知識給予協助。竣彥學長，自從我大學時的專題研究就給我最大的幫助，開朗的個性與對各種知識的熱情讓學長對各種學問總是能徹底的了解，時常熱心的講解我在研究上所遇到問題。除了實驗上大力相助外，大學推甄研究所時的備審資料也是來自學長熱心指導，平常生活中許多資訊產品的疑難雜症找學長一定沒錯。本實驗中如果沒有尉霖學長的相助，就無法得到寶貴的 TEM 分析，學長從試片製備、拍攝、洗底片以及分析都給予細心的幫助。平時學長對電影與藝術也有獨到的研究與見解，也樂於和大家分享。議森學長，在實驗上總是不厭其煩的協助，平常在實驗室的生活也有許多地方麻煩學長照顧，相當感謝。也要特別感謝維鈞學長在實驗器材上的協助讓本研究能更加豐富。坤安學長則利用其高超的製圖功力，協助本研究中機台的改裝。也要改謝何焱騰學長、美惠學姐、Hein 學姐在實驗器材上的幫助以及研究上的建議；也感謝怡錚學姐在實驗以及生活上的關照。

而與我大學同班同學，直升博班的田志盛同學，在大學時就展現其過人的才智，在學業及研究上都是頂尖高手，從大學以來就時常接受你的指點。同時自從專題時就一起加入張立老師實驗室，一起推甄進入研究所，也一起分享許多想法與未來規劃，希望你能實現目標。

另外也要感謝實驗室的許多伙伴，包括畢業的學長姐：志坤學長，厚光學長、仕寅學長等、家豪學長、克彬學長在專題以及碩士研究上的協助與指導。以及實驗室的雅雯學妹常幫忙我在實驗忙碌時的工作。謝謝實驗室的各位！

本實驗也承蒙朱英豪老師出借脈衝雷射鍍膜系統，在實驗過程中也得自朱老師實驗室同仁們的熱心幫助，謝謝。

在交大六年中，感謝所有大學的同學們為我留下美好的回憶，也要特別感謝交大系羽球隊的朋友，克彬學長、筱芸學姐、彭泰彥學長…以及各位學弟妹還常常與我們一起比賽的謝宗雍老師，我們曾一起拿下新生盃、大材盃、系際盃的冠軍，這將是我六年最美好的回憶。

我要感謝在我最忙碌與低落時，給我無條件支持的女朋友。妳貼心的關心和鼓勵幫助我熬過難關，是我堅持下去的動力。

最後，我要感謝我的家人們的支持，感謝爸爸為了家庭在工作上的努力，真的很辛苦。感謝媽媽對我無微不至的照顧。感謝妹妹平日的關心。有你們經營的幸福家庭，我才能快樂的成長，順利地完成學業！

在拿到碩士學位這個時刻，除了開心自己的努力有些許的成果外，與大家相處的這些時光才是最珍貴的。很高興認識大家，也感謝所有的人！

目錄

| | |
|-------------------------------------|----|
| 第一章 緒論..... | 1 |
| 1-1 前言..... | 1 |
| 1-2 研究動機..... | 2 |
| 第二章 文獻回顧..... | 3 |
| 2-1 氧化鋅基本性質與應用..... | 3 |
| 2-1-1 n-type氧化鋅..... | 3 |
| 2-1-2 p-type氧化鋅..... | 4 |
| 2-2 磊晶氧化鋅薄膜的成長..... | 5 |
| 2-2-1 脈衝雷射沉積法成長氧化鋅磊晶薄膜..... | 6 |
| 2-2-2 PLD成長氧化鋅薄膜的參數影響..... | 7 |
| 2-3 非極性氧化鋅的成長與性質..... | 8 |
| 2-4 AZO之成長與特性..... | 9 |
| 第三章 實驗方法..... | 14 |
| 3-1 實驗流程..... | 14 |
| 3-2 製程設備..... | 15 |
| 3-3 實驗步驟..... | 17 |
| 3-4 實驗分析..... | 18 |
| 3-4-1 X光繞射儀 (XRD)..... | 18 |
| 3-4-2 掃描式電子顯微鏡 (SEM)..... | 20 |
| 3-4-3 原子力顯微鏡 (AFM)..... | 20 |
| 3-4-4 穿透式電子顯微鏡(TEM)..... | 21 |
| 3-4-5 四點探針電性量測..... | 22 |
| 3-4-6 TEM試片的製備..... | 23 |
| 3-4-7 可見光/紫外光吸收光譜儀(UV-visible)..... | 25 |
| 3-4-8 光激發光譜(PL)..... | 25 |

| | |
|----------------------------|----|
| 第四章 結果與討論..... | 26 |
| 4-1 基板表面形貌..... | 26 |
| 4-2 AZO磊晶薄膜成份分析 | 28 |
| 4-3 PLD製程參數之影響..... | 31 |
| 4-3-1 基板溫度對結構之影響..... | 31 |
| 4-3-2 氧分壓對結構之影響..... | 35 |
| 4-3-3 工作距離對結構之影響..... | 35 |
| 4-3-4 成長速率對結構的影響..... | 37 |
| 4-3-5 AZO薄膜厚度分析 | 39 |
| 4-3-6 PLD製程參數對表面型貌的影響..... | 42 |
| 4-4 AZO磊晶薄膜表面形貌之討論 | 48 |
| 4-5 AZO磊晶薄膜結構分析 | 53 |
| 4-6 AZO磊晶薄膜微結構分析 | 64 |
| 4-7 AZO磊晶薄膜的電性探討..... | 68 |
| 4-8 AZO磊晶薄膜的光學性質 | 73 |
| 4-8-1 能帶(Band gap)分析..... | 73 |
| 4-8-2 光激發光譜分析..... | 74 |
| 第五章 結論..... | 80 |
| 參考文獻..... | 82 |
| 附錄: 實驗參數對照表 | 87 |

圖目錄

| | |
|--|----|
| 圖 2- 1 PLD系統示意圖..... | 6 |
| 圖 2- 2 由(5nm GaN)/(10nm Al _{0.1} Ga _{0.9} N)量子井計算出的能帶結構，(a)由於[0001]方向的極性，量子侷限效應導致較差的電子-電洞複合效率，(b)[1 $\bar{1}$ 00]避免了極性，因此為平的能帶結構。[57]..... | 11 |
| 圖 2- 3 氧化鋅Wurtzite結構示意圖..... | 12 |
| 圖 2- 4 氧化鋅a面(11 $\bar{2}$ 0)示意圖..... | 12 |
| 圖 2- 5 a面氧化鋅磊晶成長於r-sapphire之示意圖[63]..... | 13 |
| 圖 3- 1 實驗流程示意圖..... | 15 |
| 圖 3- 2 本實驗使用的脈衝雷射沉積系統(PLD)..... | 16 |
| 圖 3- 3 PLD系統腔體內部示意圖..... | 16 |
| 圖 3- 5 PANalytical X'Pert Pro系統示意圖..... | 19 |
| 圖 3- 6 X-ray各掃描模式之轉軸示意圖..... | 19 |
| 圖 3- 7 原子力顯微鏡工作原理圖..... | 21 |
| 圖 3- 8 四點探針原理圖..... | 23 |
| 圖 3- 9 TEM試片製備過程..... | 24 |
| 圖 4- 1 基板的AFM影像..... | 27 |
| 圖 4- 2 階梯狀的高度與寬度..... | 27 |
| 圖 4- 3 EDX取樣分析示意圖..... | 29 |
| 圖 4- 4 EDX Line mapping..... | 30 |
| 圖 4- 5 EDX mapping..... | 30 |
| 圖 4- 6 不同基板溫度的XRD θ -2 θ 分析(小型腔體)..... | 33 |
| 圖 4- 7 不同基板溫度的XRD θ -2 θ 分析(大型腔體)..... | 33 |

| | |
|---|----|
| 圖 4- 8 基板溫度 600°C時的XRD rocking curve..... | 34 |
| 圖 4- 9 基板溫度 400°C時的XRD rocking curve..... | 34 |
| 圖 4- 10 不通入氧氣的 24 號試片:a面rocking curve，半高寬為 1.956° | 36 |
| 圖 4- 11 氧壓為 1.3×10^{-3} torr的 17 號試片:a面rocking curve，半高寬為 1.164° ... | 36 |
| 圖 4- 12 雷射頻率降至 2Hz的 25 號試片:a面rocking curve，半高寬為 1.076° ... | 38 |
| 圖 4- 13 成長時間為 30 分鐘的 18 號試片，橫切面SEM影像 | 40 |
| 圖 4- 14 成長時間為 30 分鐘的 20 號試片，橫切面SEM影像 | 40 |
| 圖 4- 15 成長時間為 30 分鐘的 23 號試片，橫切面TEM影像..... | 41 |
| 圖 4- 16 基板溫度 400°C時的SEM影像..... | 43 |
| 圖 4- 17 基板溫度為 600°C，25 號試片的SEM影像..... | 43 |
| 圖 4- 18 基板溫度為 700°C，23 號試片的SEM影像， | 44 |
| 圖 4- 19 基板溫度為 700°C，成長一小時之#36 號試片SEM影像..... | 44 |
| 圖 4- 20 #36 號試片的立體AFM影像..... | 45 |
| 圖 4- 21 基板溫度 500°C，#20 號試片的AFM影像，RMS為 1.1nm..... | 45 |
| 圖 4- 22 基板溫度 700°C，#23 號試片的AFM影像..... | 46 |
| 圖 4- 23 基板溫度 600°C，#24 號試片的AFM影像..... | 46 |
| 圖 4- 24 #41 號試片(不通氧)的SEM影像 | 47 |
| 圖 4- 25 #36 號試片AFM橫切面影像，條狀寬度與長度分析..... | 49 |
| 圖 4- 26 #30 號試片的SEM影像..... | 50 |
| 圖 4- 27 a面氧化鋅與r-sapphire晶格匹配關係示意圖 | 50 |
| 圖 4- 28 a面氧化鋅與r-sapphire晶格匹配關係示意圖 | 51 |
| 圖 4- 29 #36 號試片的TEM影像與繞射點..... | 51 |
| 圖 4- 30 a面氧化鋅與r-sapphire的磊晶方向關係[76]..... | 52 |
| 圖 4- 31 基板階梯狀示意圖[77]..... | 52 |
| 圖 4- 32 #36 號試片的TEM明視野與暗視野..... | 55 |

| | |
|--|----|
| 圖 4- 33 #23 號試片的TEM影像與繞射點..... | 56 |
| 圖 4- 34 #36 號試片的XRD θ -2 θ 分析..... | 56 |
| 圖 4- 35 #23 號試片的XRD θ -2 θ 分析..... | 57 |
| 圖 4- 36 #36 號試片低倍率下界面的TEM影像..... | 57 |
| 圖 4- 37 #36 號試片較高倍率的界面TEM影像..... | 58 |
| 圖 4- 38 #36 號試片斜線條紋的TEM影像..... | 59 |
| 圖 4- 39 #36 號試片鋸齒狀的TEM影像..... | 60 |
| 圖 4- 40 #23 號試片(30 分鐘)的phi-scan分析..... | 61 |
| 圖 4- 41 #23 號試片(30 分鐘)，平行與垂直c軸的rocking curves..... | 61 |
| 圖 4- 42 #36 號試片(60 分鐘)的phi-scan分析..... | 62 |
| 圖 4- 43 #36 號試片(60 分鐘)，平行與垂直c軸的rocking curves..... | 62 |
| 圖 4- 44 不同厚度區的SAD..... | 63 |
| 圖 4- 45 界面之HRTEM影像與反傅利葉轉換..... | 65 |
| 圖 4- 46 界面之HRTEM影像與反傅利葉轉換..... | 66 |
| 圖 4- 47 斜條紋交界處的HRTEM影像與反傅利葉轉換..... | 67 |
| 圖 4- 49 電阻係數對基板溫度作圖..... | 70 |
| 圖 4- 50 電子遷移率對基板溫度作圖..... | 70 |
| 圖 4- 51 載子濃度對基板溫度作圖..... | 71 |
| 圖 4- 52 電性對氧壓作圖..... | 71 |
| 圖 4- 53 電子遷移率與半高寬的關係，1(#25 號試片); 2(#17 號試片); 3(#23 號試片); 4(#34 號試片); 5(#24 號試片)..... | 72 |
| 圖 4- 54 #36 號試片，穿透吸收光譜..... | 74 |
| 圖 4- 55 不同成長溫度(400°C-700°C)對PL的影響..... | 77 |
| 圖 4- 56 不同氧壓對PL的影響..... | 78 |
| 圖 4- 57 鈍氟化鋅薄膜與摻雜鋁薄膜的PL光譜..... | 79 |



第一章 緒論

1-1 前言

由於半導體產業的發展以及光電元件的應用需要，相關的材料發展也成為熱門的研究方向。為了達到應用上的突破，除了製程的改善外，新材料的出現也扮演了關鍵的角色，像是 GaN 材料的出現造就了藍光發光二極體的發展。而氧化鋅材料也由於其具有的優良性質，成為近年研究的焦點。

氧化鋅(ZnO)為一種寬能隙(約 3.37eV)的半導體材料，因此可應用作為許多元件，像是發光二極體(Light emitting diode, LED)、雷射發光二極體(Laser diode, LD)、透明導電薄膜(Transparent conductive films)、表面聲波元件(Surface acoustic wave filters)、氣體感測器(Gas sensors)等等。氧化鋅較其他寬能隙半導體材料擁有更高的激子結合能(Exciton binding energy)，約為 59meV。其較高的激子穩定性，讓其被期待成為發效率更高的光電元件。

氧化鋅的 Wurtzite 結構包含極性與非極性的方向，而極性對薄膜的光學與電性質有重大的影響。舉例來說，沿著氧化鋅 c 軸方向自生的極性在 c 軸方向的量子井中會大幅降低發光的效率。因此近來已有研究顯示可以非極性氮化鎵改善發光二極體之效率。但目前大部分的氧化鋅薄膜成長於 c-sapphire 基板上，其成長的方向即為具有極性的 c 軸[0001]方向，這是因為此方向為氧化鋅成長的優選方向。為了得到非極性的 a 面(11 $\bar{2}$ 0)氧化鋅，需根據基板與氧化鋅非極性面的晶體結構關係下手，目前已有許多研究使用不同的基板來達到此效果。以 r-sapphire 為基板已被證實可用來成長 a 面(11 $\bar{2}$ 0)的氧化鋅，但其晶格不匹配(Lattice mismatch)高達 18.3%，遠大於 c 面的氧化鋅成長於 c-sapphire 的 1.53%。a 面氧化鋅成長於 r-sapphire 的機制被認為是沿著 c 面的平行成長，晶體結構的關係為 $(11\bar{2}0)_{ZnO} \parallel (01\bar{1}2)_{Al_2O_3}$ 以及 $[0001]_{ZnO} \parallel (1011)_{Al_2O_3}$ 。

另一方面，由於元件製程的需要，高品質的 n-type、p-type 氧化鋅是不可或缺的。相較於 p-type 氧化鋅製造上的困難，n-type 摻雜的氧化鋅可藉由摻雜鋁、鎵、銦來達成，並且已得到相當高的導電特性與穩定性。其中鋁摻雜已被證實可得到良好的光電性質。

綜合以上的優點，本研究將使用脈衝雷射沉積法(Pulse Laser Deposition, PLD)，使用摻雜鋁的氧化鋅靶材，在 r-sapphire 上成長氧化鋅薄膜。

1-2 研究動機

即使目前非極性的氧化鋅對發光元件效率的改善已被理論預測及實驗證實，但由於高品質的 a 面(11 $\bar{2}$ 0)氧化鋅磊晶成長不容易達成，因此相關的研究並不多見。透過鋁摻雜的氧化鋅，可達到較高的 n-type 穩定性。但由於雜質原子取代鋅的位置，會產生晶格的扭曲，更難達到高品質的磊晶薄膜。因此本實驗首要的目標即為將 AZO 磊晶薄膜成長於 r-sapphire 基板上，藉由製程參數的最佳化，希望能達到最佳的磊晶品質。有好的磊晶品質後，本研究希望能得到光電特性良好的 AZO 薄膜，作為非極性的 n-type 應用。

第二章 文獻回顧

2-1 氧化鋅基本性質與應用

氧化鋅(ZnO)是一種二六族的直接能隙(3.37 eV, 298K)半導體材料，其本身為六方晶系中的Wurtzite結構[1]，晶格常數 $a = 3.25 \text{ \AA}$ ， $c = 5.21 \text{ \AA}$ ，如圖 2-3所示。相對於其他二六族半導體，如ZnSe(22 meV)，ZnO有較高的激子結合能(Exciton binding energy, 60 meV)[2]，激子是指一電子-電洞對，相較之下，氧化鋅材料的激子結合能較大，因此其在室溫的發光效率較高[3]，適合作為短波長發光材料及紫外光雷射。同時其無毒性與來源充足的特性更增加其應用價值。氧化鋅會由於長晶過程中，伴隨著產生的間隙型鋅原子(Zinc interstitial)或氧空缺(Oxygen vacancies)，而為本質n型半導體。

雖然氧化鋅具備極高的光電應用價值，但是如同其他寬能隙半導體材料[4-9]，摻雜往往是其成功應用前最需要被克服的障礙之一，如同氮化鎵、硫化鋅般，施體摻雜較易於實現，而受體摻雜卻面臨極多阻礙。

2-1-1 n-type氧化鋅

由於本質的缺陷如氧空缺(V_O)與鋅的間隙位原子(Zn_i)，氧化鋅為本質的 n-type 半導體。未經摻雜的氧化鋅可達到 10^{21} cm^{-3} 電子濃度。即使經由實驗發現氧化鋅為本質的 n-type，載子是由何種施體(Donor)所貢獻仍然具有爭議。過去的研究中顯示，本質氧化鋅主要的施體為淺層施體，其活化能約為 30 到 60meV[10][11]。且由於在晶體成長的過程中，多半在缺氧的狀態，因此主要的施體被認為是氧缺陷與鋅的間隙原子[12][13]。然而這個模型在 2000 年，被 Kohan 的研究團隊[14]所挑戰，他們經由理論的預測認為氧缺陷與鋅的間隙原子都是深層的施體(Deep donor)。最近的研究則顯示，鋅的間隙原子是淺層的施體[15][16]，但其較高的形

成能仍限制其對氧化鋅 n-type 行為的貢獻。同樣在 2000 年，C.G. Van de Walle's 認為，由於氫(H)為本質氧化鋅中的主要施體，因其低的形成能，易游離(游離能約為 30meV)，且氧化鋅製程中很難避免氫氣[17]。D.C Look 團隊經由變溫 PL 的實驗與理論，認為 Zn_i-N_O 更可能是位於 30meV 的施體[18]。

由於本質的 n-type 氧化鋅並不穩定，在實際的應用上仍需要以摻雜的方式達成 n-type 氧化鋅。相較於 p-type 摻雜的困難，n-type 摻雜可藉由 III 族元素：鋁(Al)、鎵(Ga)、銦(In)取代鋅的位置；或是 VII 族元素氯(Cl)、碘(I)取代氧的位置[19]。摻雜鋁、鎵、銦的氧化鋅可達到很高導電率[20-26]。因此 n-type 氧化鋅發展順利，已可應用於發光二極體的 n-type 層，或透明導電薄膜。

2-1-2 p-type 氧化鋅

相較於氧化鋅的施體摻雜，受體摻雜則顯得困難許多，主要遭遇的問題包含摻雜物與氧化鋅本質缺陷(Zn_i 、 V_O)、雜質(H)互相抵銷、補償[27]、以及摻雜物於氧化鋅中溶解度過低[28]，且不易形成淺層受體，或是不易游離。受體摻雜元素包含 I 族元素(Li、Na、K)，V 族元素(N、P、As)等，由美國科羅拉多再生能源實驗室與韓國釜山大學的張百勝等人[29]組成的研究團隊，以第一原理進行 I 族與 V 族摻雜的一系列研究指出，以 I 族元素取代鋅，較 V 族元素取代氧，可得到較淺的受體能階，因而更適於實現受體摻雜氧化鋅，不過實際上，由於 I 族元素離子半徑較小，相較於置換鋅原子，更易於佔據格隙位置，如此將使摻雜 I 族元素反而成為施體摻雜[30]，而若摻雜較高原子序之元素，例如 I 族的 Na、K、或者 V 族 P、As 等，由於其平衡鍵結長度較 Zn-O 鍵結更長，為了紓解此晶格應變，常使這些摻雜元素形成對位缺陷，亦因而使其呈現似於施體之摻雜行為[31]。故排除易於形成格隙固溶的 I 族以及易形成對位缺陷之高原子序材料，V 族的 N 由於其不會形成對位缺陷，且具有較低的游離能，可形成相對淺的受體能階，因而成為最受注目的受體摻雜元素。

美國俄亥俄州空力實驗室的 Look[32] 等人於 2002 年，首度以分子束磊晶搭配射頻電漿的氮氧源，同質磊晶出高品質 p-type ZnO 於氧化鋅基板，其電阻率僅 40Ωcm，電洞濃度 $9 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ ，電洞遷移率亦高達 2cm/Vs。之後於 2005 年，日本東北大學之川崎雅司[33]教授帶領的研究團隊，更成功的於 Laser MBE 上，利用反覆溫度調變技術同時提高結晶品質與氮濃度，成功的於晶格匹配度極高的鋁鎂酸銦基板上，製備出氧化鋅同質接面的 p-i-n 發光二極體，其 p-type layer 之氮濃度為 $2 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ ，電洞濃度 $2 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ ，電洞遷移率更高達 8cm/V-s。

要成功實現高效率氧化鋅發光二極體，除了氧化鋅之摻雜，其能隙工程亦為另一重要課題，藉由能隙調變，不僅可調變半導體發光波長，更可藉由量子井結構之量之侷限效應提高半導體元件之發光效率，GaN 藉由添加鋁，銦等元素進行能隙調變之技術已被廣泛研究[34]，而氧化鋅亦可藉由與 Cd、Mg 形成之三元化合物達到能隙調變的目的[35, 36]，其中由於摻雜 Mg 可使能隙增加，因而引起許多研究團隊投入。

2-2 磊晶氧化鋅薄膜的成長

由於氧化鋅多元的應用，如何成長高品質的氧化鋅薄膜成為了研究的重點，而氧化鋅薄膜的成長有以下的幾種方式：化學噴灑熱解法(chemical spray pyrolysis)[37]、溶膠凝膠法(sol-gel technique)[38]、濺鍍(sputtering)[39]、化學氣相沉積法(CVD)[40]、脈衝雷射沉積法(PLD)[41-44]、分子束磊晶(Molecular beam epitaxy)[45-49]等等。其中 PLD、MBE、MOCVD、sputtering 是主要用來製造具有磊晶性質的氧化鋅薄膜並用來作光學元件的製造。以下將主要介紹本實驗所使用的 PLD 在磊晶氧化鋅上之應用。

2-2-1 脈衝雷射沉積法成長氧化鋅磊晶薄膜

簡單來說，PLD的技術是使靶材吸收脈衝雷射的能量再沉積至基板的表面，如圖 2-1。經過聚焦後的雷射進入高真空的腔體中，打在靶材表面上，當雷射的能量密度高過於靶材的臨界時，靶材表面的成分會脫離靶材，而產生我們觀察到的羽狀電漿(Plume)。PLD的過程可以分為以下：首先，雷射與靶材的交互作用使得靶材表面熔化；然後靶材表面一層熔化的成分氣化形成羽狀的電漿；羽狀電漿朝著垂直靶材表面的方向前進，並可能與過程中的氣體產生反應；最後沉積在放置於垂直靶材方向的基板上。對於製程來說，每一步都對薄膜的成份，結晶品質與表面形貌有很大的影響。自從PLD成功的被用來製造超導薄膜材料後便被快速的發展，各種參數的影響也被廣泛的研究，整體來說，PLD具備了可以在反應性的氧氣中沉積與靶材成份非常接近的磊晶薄膜，特別是三元以上的材料以及氯化物組成。

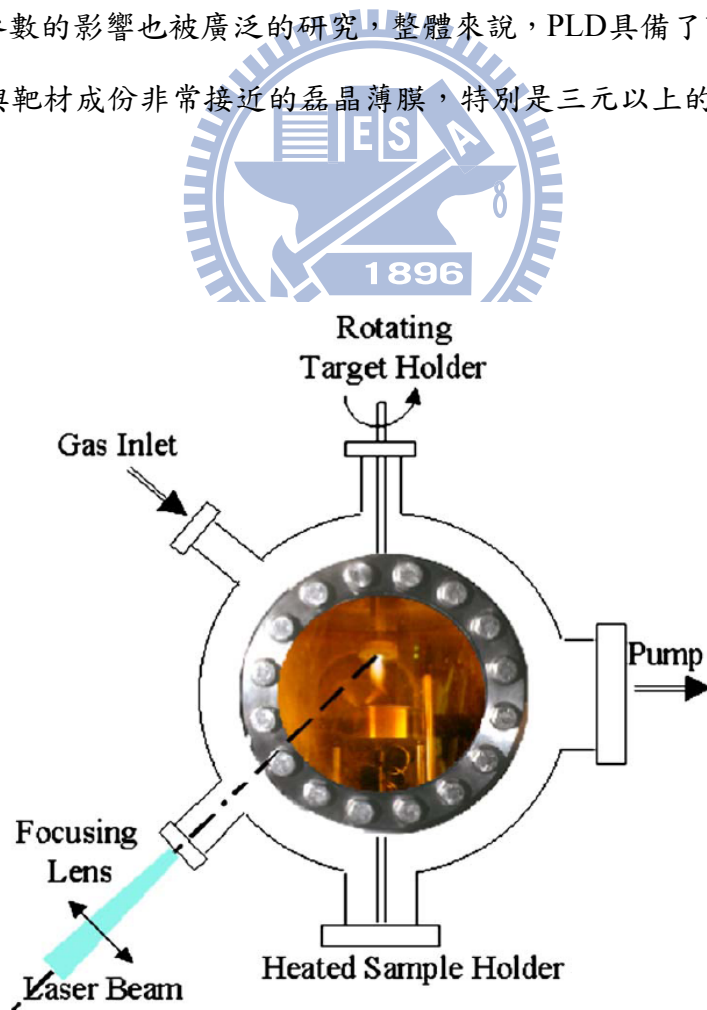


圖 2-1 PLD 系統示意圖。

2-2-2 PLD成長氧化鋅薄膜的參數影響

PLD 的製程中，主要的參數與條件包括了基板的溫度、氧壓、靶材與基板的距離、雷射的頻率、雷射的能量等等，這些都對氧化鋅薄膜的品質有重要的影響。舉例來說，結晶的氧化鋅薄膜可以由 PLD 在低於 200°C 時得到[50]，而結晶性隨著溫度的提高而改善[51]。可在低溫條件下成長薄膜也是 PLD 的特色之一，這是由於被雷射濺出的成份具有相當高的動能，約在 10eV 至 100eV 之間，遠大於其他的氣相沉積法，因此增進了靶材成份在基板表面的移動率(Mobility)。低溫的成長可被應用於使用塑膠基板或熔點低基板的顯示器或是太陽能電池製程。

要使用 PLD 成長成份比例相同的氧化物薄膜，氧氣氛的通入是必要的。在雷射剝除的過程中，低氧壓(不通氧-0.5mbar)，原子與離子在被濺出靶材後沉積在基板之表面。若在較高的氧分壓中(1-20mbar)，被濺射出的成份會先與氧氣產生碰撞形成奈米級的微粒，這會阻礙在基板表面形成平整緻密的薄膜。氧分壓與氧化物薄膜中氧成份的關係已有研究使用同位素來作研究[52]，結果顯示薄膜中只有一小部分的氧是直接來自於靶材。實際上由靶材貢獻的氧成份比例與材料有關，其他的氧則來自通入的氧氣氛。因此在 10-6mbar 下成長的氧化鋅薄膜中有許多氧的空缺，也對電性與結晶性造成影響[53]。在缺氧環境下，氧化鋅薄膜呈現較小的晶粒與馬賽克狀的排列，這可歸因於氧相較於鋅有高的揮發性，這現象也透過靶材表面在雷射剝鍍後呈現鋅成份較高的現象中證實。因為鋅原子較易重新在表面凝結，而氧就被真空抽氣系統帶走[54]。

為了避免薄膜成分比例改變以及改善結晶性，PLD 通常會通入氧氣氛。目前發表的論文中，對於成長氧化鋅薄膜時通入的最適氧壓有不同的說法，這也與各別的系統有關。尤其是與各系統中的工作距離有關，工作距離即靶材到基板位置的垂直距離。事實上，目前已得到工作距離與氧分壓間的關聯性，對於成長最佳品質的氧化鋅來說， $Pd^{\gamma}=\text{constant}$ ， γ 由氧化物的成份所決定[55]。這個關係式可以

解釋為：對於被剝鍍的靶材成份到達基板時存在一個最佳的動能，若動能太低便不足以產生表面的擴散找到最佳的排列位置，也阻礙了高品質薄膜的成長。反過來說，若動能過高可能造成基板表面被濺蝕，在成長過程中造成缺陷。由 $Pd^{\gamma}=\text{constant}$ 的式子中，我們可以推測，增加氧壓造成靶材成份到達基板前更多的碰撞，而降低其動能。因此，為了維持最佳的動能，較高的氧分壓時，必需減少工作距離。

2-3 非極性氧化鋅的成長與性質

藉由量子井之量子侷限效應，大幅提高發光二極體發光效率之技術已被廣泛應用，然而其存在的紅移現象卻充滿許多爭議。德國斯圖加特大學的Jin Seo Im等人提出，此紅移現象係由於垂直於量子井方向之極化場會對量子井造成一靜電場，此靜電場造成電子與電洞波函數之分離，進而導致紅移以及電子電洞複合率降低[56]，而極化場將導致發光效率降低之推論卻於2000年被德國Paul-Drude固體電子學研究所的Waltereit研究團隊所證明[57]，由於氧化鋅等纖鋅礦結構本身存在著自發極化場[58]，若沿著c面(0001)成長之量子井結構勢必也會遭遇自發極化引起發光效率的降低現象，此結果亦被Chauveau等人所證實[59]，a面量子井之發光效率確實較c面量子井之發光效率高。也因此非極性的氧化鋅近來引起廣泛的研究與討論，非極性指得是氧化鋅的a面(11 $\bar{2}$ 0)與m面(10 $\bar{1}$ 0)，a面氧化鋅如圖2-4所示，而與r-sapphire的界面原子方向關係如圖2-5所示。

最早在1977年，日本京都大學的S. Ohnishi等人便成功的使用CVD於R面sapphire基板上成長出a面的非極性氧化鋅薄膜[60]。於1999年，美國羅格斯紐澤西州大學的C.R. Gorla等人則成功的使用MOCVD於低溫(250°C~600°C)在R面sapphire上成長出a面的ZnO磊晶薄膜。該實驗結果指出，低溫ZnO磊晶薄膜的理想生長溫度為400~450°C，其低溫PL所得之半高寬為6meV[61][62]。該研究同時對ZnO進行退火處理，探討其ZnO/R-sapphire的界面結構。在2007年，

南韓忠南大學的 S.K Han 等人使用 plasma-assisted MBE 於 r 面 sapphire 上成長的氧化鋅[63]，在 300nm 的厚度下，其平行 c 軸的 X-ray Rocking Curves 的半高寬及垂直 c 軸的半高寬分別達到 0.36°與 0.41°。而法國 CRHEA-CNRS 的 J.-M. Chauveau 等人更使用 MBE 系統於 R 面 sapphire 上沉積出 A 面 non-polar ZnO/ZnMgO 量子井結構[59]。

2-4 AZO之成長與特性

近幾年來，研究發現在氧化鋅中摻雜三族元素可提升導電率，作為透明導電薄膜的應用。雖然本質氧化鋅即具有 n-type 行為，但其光電性質在高溫下較不穩定，因此欲得到較穩定的 n-type 氧化鋅仍需透過摻雜的方式。在這些 III 族元素的摻雜中，鋁摻雜為有效的 n-type 施體，同時 AZO 也是寬能隙的半導體材料，能隙約為 3.4eV、具有良好的發光特性，因為這些特性，其可應用於發光元件、感光元件、透明導電極等等[64-67]。三價鋁(Al^{3+})的離子半徑為 0.39Å，較鋅離子(Zn^{2+}): 0.6 Å 小了 35%，其較小的離子半徑可能影響氧化鋅的晶格常數。摻雜的鋁取代鋅的位置，可貢獻一個電子至導電帶[68]，其束縛能約為 51.55meV[69](表 2- 1)。同時。鋁在氧化鋅中的理論溶解度介於 2-3at%。

目前對於 AZO 薄膜的研究，主是將其作為透明導電薄膜，因此研究主要集中在薄膜的光電性質，其薄膜多成長於玻璃基板，結構多為 c 軸方向的多晶 (Polycrystalline)。在光電性質方面由於鋁摻雜使得載子濃度提升，能帶也因為 Burstein-Moss 效應變寬[70]。H.Kim 等人的研究顯示，當摻雜濃度為 0.8wt%時，PLD 成長的 AZO 多晶薄膜的載子濃度達到最高(10^{21}cm^{-3})，超過此摻雜值後載子濃度由於形成 Al_2O_3 相，破壞原子排列混亂反而降低了載子濃度，而能隙寬則與載子濃度呈正比關係[77]；電子遷移率(Mobility)主要受到中性雜質與離子雜質的散射效應所控制[71]。然而作為透明導電極的 AZO 與作為 n-type 的 AZO 要求的性質並不相同，透明導電薄膜所用的 AZO 較接近金屬性的行為，其要求為低的

電阻係數，然而作為 n-type 的 AZO 需具備半導體應有的特性，且要求較高的電子遷移率，鋁摻雜的量約在 1% 以下。相較於多晶的 AZO 薄膜，磊晶 AZO 薄膜性質的研究目前相對缺乏。1995 年，V. Srikant 與其團隊首先研究在 AZO 磊晶薄膜在不同晶面的藍寶石基板(sapphire)上的磊晶方向關係，其發現在 c-sapphire 與 a-sapphire 上成長的 AZO 亦為 c 軸方向垂直於基板表面；然而在 m-sapphire 與 r-sapphire 上視成長條件會成長出 c 軸垂直於基板表面或平行基板表面的 AZO[72]。在 2002 年，Kim 與其團隊使用 PLD 在 c-sapphire 上成長出磊晶的 AZO 薄膜[73]，由於磊晶薄膜更高的電子遷移率，在接近的載子濃度下，使其更進一步達到更低的電阻係數。其結構方向關係為 $(0001)_{\text{AZO}} \parallel (0001)_{\text{sapphire}}$ ，與 $[10\bar{1}0]_{\text{AZO}} \parallel [11\bar{2}0]_{\text{sapphire}}$ ， $(0002)_{\text{AZO}}$ 的 X-ray rocking curve 隨著基板溫度升高而降低，而其穿透率達到 91%，較同時成長於玻璃基板的 AZO 薄膜為高。而在 2008 年，韓國首爾大學 Jun Hong Noh 團隊同樣使用 PLD 在 c-sapphire 上成長 AZO 磊晶薄膜，並探討其光電性質與退火的影響[74]。在 1.6at% 鋁摻雜的氧化鋅薄膜中，其載子濃度為 $1.72 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ ，電子遷移率為 45.4cm/Vs，能隙為 3.35eV。2005 年，M. Karger 與 M. Schilling 將 AZO 成長於 SrTiO_3 的基板上[75]，AZO 薄膜主要排列方向為 a 面 $(11\bar{2}0)$ ，此為少見關於非極性 AZO 薄膜的研究，但其分析只集中在結構與表面形貌。

| line | wavelength (nm) | energy (eV) | localisation energy (meV) | two-electron-satellite separation ($2P_{xy} - 1S$) (meV) | donor binding energy (meV) | chemical identity |
|------------|-----------------|-------------|---------------------------|--|----------------------------|-------------------|
| A_L^* | 367.12 | 3.3772 | | | | |
| A_T^* | 367.26 | 3.3759 | | | | |
| I_0 | 367.63 | 3.3725 | 3.4 | | | |
| I_1 | 367.71 | 3.3718 | 4.1 | | | |
| I_{1a} | 368.13 | 3.3679 | 8.0 | | | |
| I_2^{**} | 368.19 | 3.3674 | 8.5 | | | |
| I_3^{**} | 368.29 | 3.3665 | 9.4 | | | |
| I_{3a} | 368.34 | 3.3660 | 9.9 | | | |
| I_4 | 368.34 | 3.3628 | 13.1 | 34.1 | 46.1 | H |
| I_5 | 368.86 | 3.3614 | 14.5 | | | |
| I_6 | 368.92 | 3.3608 | 15.1 | 38.8 | 51.55 | Al |
| I_{6a} | 368.96 | 3.3604 | 15.5 | 40.4 | 53 | |
| I_7 | 369.01 | 3.3600 | 15.9 | | | |
| I_8 | 369.03 | 3.3598 | 16.1 | 42.1 | 54.6 | Ga |
| I_{8a} | 369.08 | 3.3593 | 16.6 | | | |
| I_9 | 369.37 | 3.3567 | 19.2 | 50.6 | 63.2 | In |
| I_{10} | 369.76 | 3.3531 | 22.8 | 60.2 | 72.6 | |
| I_{11} | 370.28 | 3.3484 | 27.5 | | | |

* A_L and A_T are the longitudinal and transversal free A-exciton states. A_T is the reference for the determination of the bound excitation localisation energy.

** I_2 and I_3 are assigned to ionised donor bound exciton recombinations.

表 2-1 自由與束縛激子(exciton)復合相關性質表[69]。

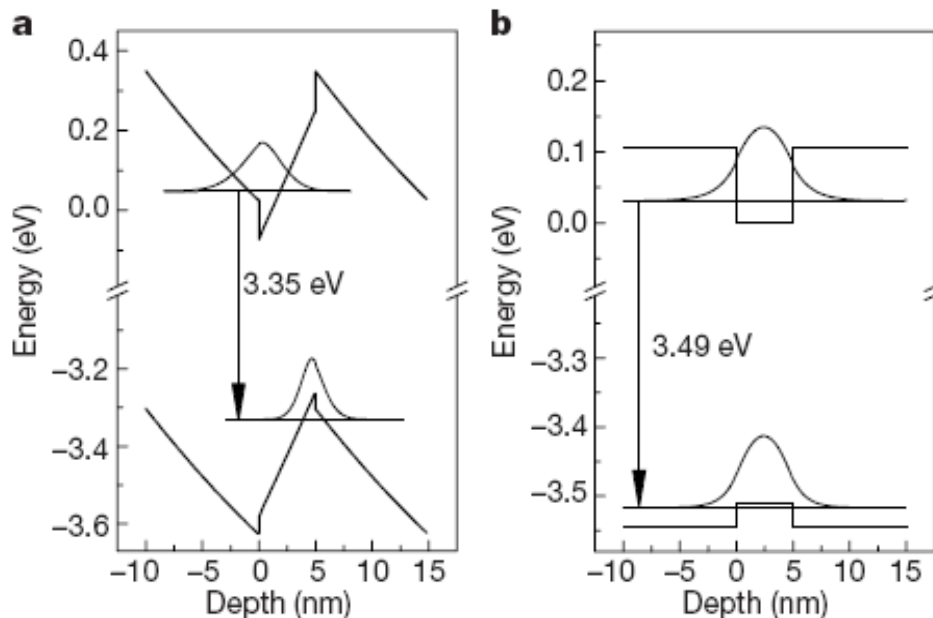


圖 2-2 由(5nm GaN)/(10nm $Al_{0.1}Ga_{0.9}N$)量子井計算出的能帶結構，(a)由於[0001]方向的極性，量子侷限效應導致較差的電子-電洞復合效率，(b)[1-100]避免了極性，因此為平的能帶結構。[57]。

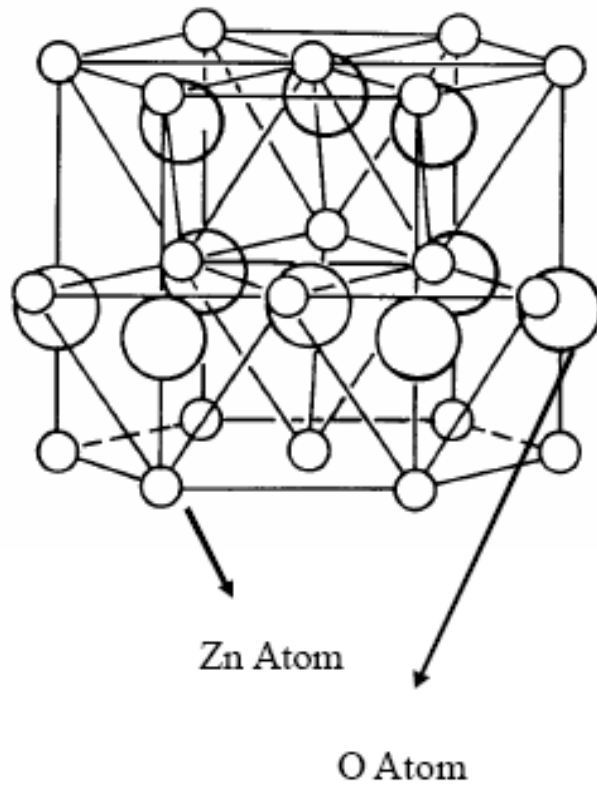


圖 2-3 氧化鋅 Wurtzite 結構示意圖。

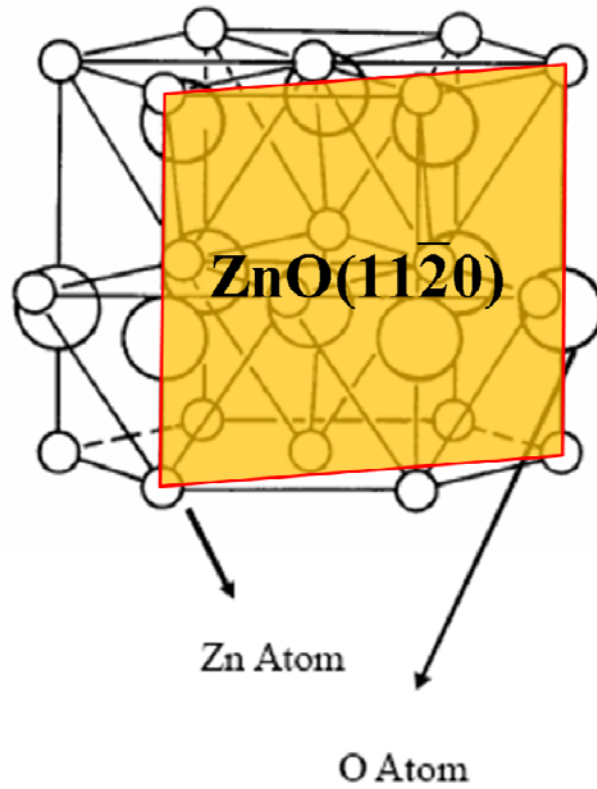


圖 2-4 氧化鋅 a 面 (11 $\bar{2}$ 0) 示意圖。

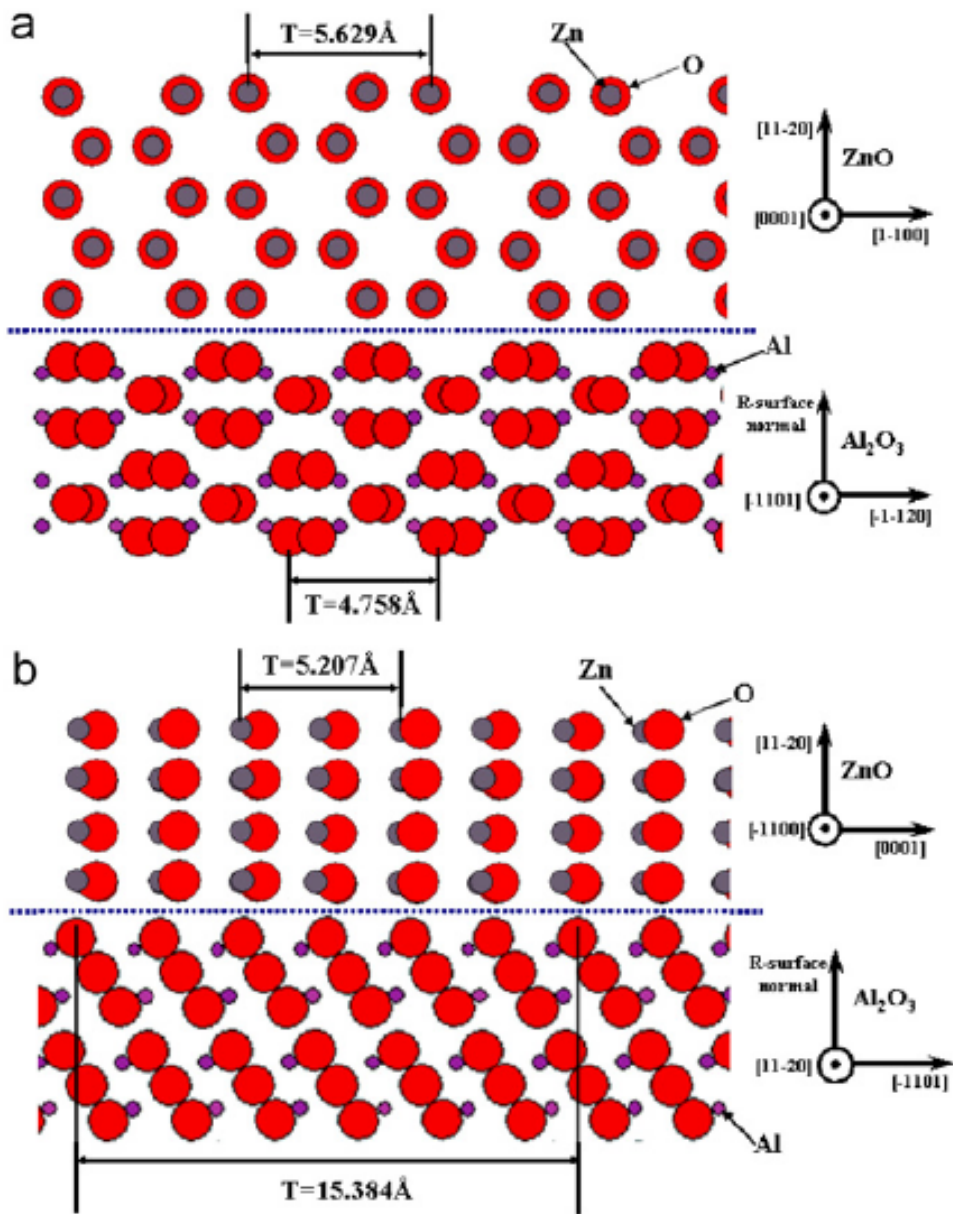


圖 2-5 a 面氧化鋅磊晶成長於 r-sapphire 之示意圖[63]。

第三章 實驗方法

3-1 實驗流程

本實驗是以脈衝雷射沉積系統(Pulsed laser deposition)沉積成份為 $Zn_{0.99}Al_{0.01}O$ 的氧化鋅薄膜，使用的是r-plane ($10\bar{1}2$)單晶的氧化鋁基板Sapphire。希望藉由此基板晶面與氧化鋅的結構關係，沉積出a-plane($11\bar{2}0$)，非極性的氧化鋅。流程示意圖(圖 3- 1)。首先調整製程參數，包括基板溫度、雷射能量、頻率、氧分壓、工作距離等，並藉由X光繞射儀(XRD)的 θ -2 θ 掃描模式了解薄膜的結晶方向，以及使用rocking curve判斷結晶的品質。而表面型貌的觀察則藉由掃描式電子顯微鏡(SEM)與原子力顯微鏡(AFM)得知其表面形貌與粗糙度。薄膜厚度的觀察則由橫截面的SEM以及橫截面穿透式電子顯微鏡(TEM)觀察，同時透過TEM的觀察可以了解AZO薄膜與r-sapphire的界面磊晶關係，以及缺陷型態與缺陷密度，並同時由TEM中的EDX分析薄膜成分。在電性的量測上主要使用四點探針量測電阻率以及霍爾量測(Hall measurement)了解載子濃度(Carrier concentration)與電子遷移率(Mobility)。光學性質分析則使用光激發光譜(PL)以及穿透光譜(UV visible)。

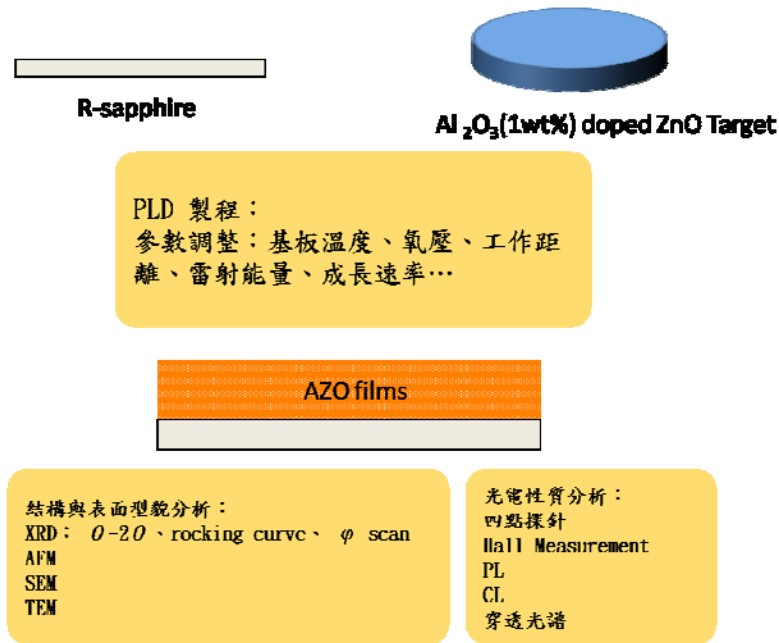


圖 3-1 實驗流程示意圖。

3-2 製程設備

本實驗所使用的PLD系統，如圖 3-2所示，所使用的是準分子KrF雷射，波長為248nm。真空系統由實驗用之腔體連結至預抽室，預抽室連接機械幫浦(Mechanical pump)與渦輪分子幫浦(Turbo pump)。加熱器最高可超過800°C，可由程式設定加熱時間與溫度，溫度量測使用熱電偶，其測量位置為伸入加熱基座中心處，距離試片背面約3mm處。本研究作參數測試時，使用的為圖中較小的腔體，外徑為24公分、內徑18公分、高度為22公分。其雷射透過反射鏡與聚焦鏡導引入腔體中。而後續使用的腔體則為圖中較大的腔體，其外徑為36公分、內徑31公分、高39公分。雷射直射透過聚焦鏡進入腔體。兩腔體可達到的真空度皆約為 10^{-4} torr，如腔體內部示意圖(圖 3-3)所示，靶材裝置於由齒輪帶動的旋轉基座上，在雷射過程可進行自轉，加熱基座與基板放置於垂直雷射羽狀電漿方向。另本實驗使用之靶材為灌漿法製造之鋁摻雜氧化鋅(Al₂O₃ 1wt%)，尺寸為1吋，經過切割後厚度約為0.7cm，其晶粒直徑約為30 μ m，製作流程如圖 3-4所示。

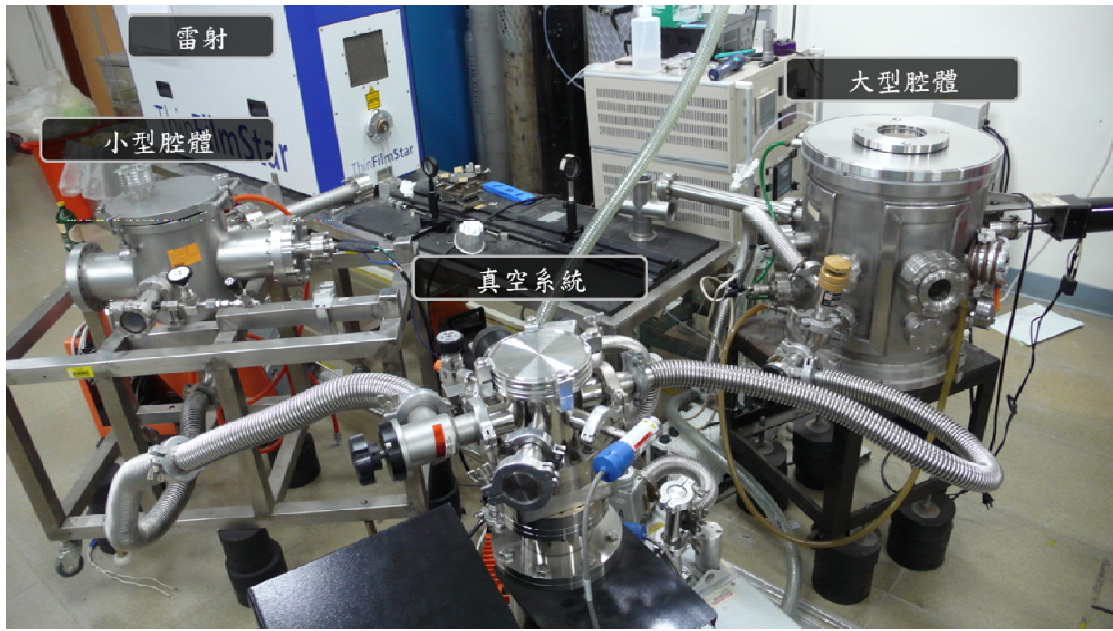


圖 3-2 本實驗使用的脈衝雷射沉積系統(PLD)。

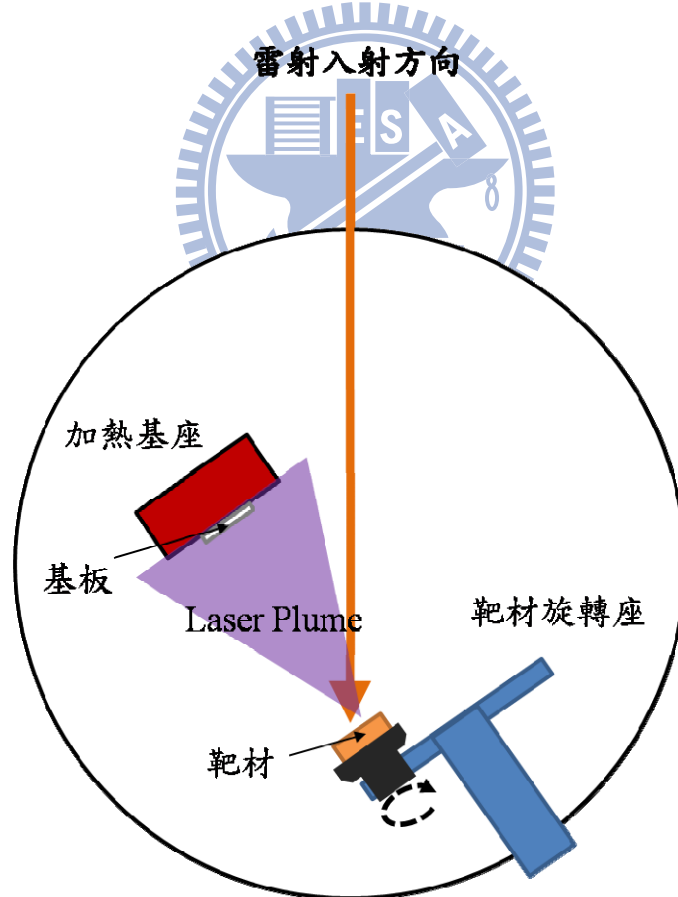


圖 3-3 PLD 系統腔體內部示意圖。



圖 3-4 靶材製程步驟。

3-3 實驗步驟

本實驗採用兩吋的雙拋 r-sapphire 作為基板，使用鑽石筆沿平邊裁切成約 0.7 x 0.7cm² 的尺寸。清潔步驟為：分別置於甲醇與兩酮中超音波震盪 10 分鐘，並以氮氣槍吹乾。薄膜成長之步驟如下：將基板用銀膠貼於加熱基座上，加熱至 60°C 持溫 15 分鐘將銀膠之溶劑烤乾。同時調整雷射之光路，透過反射鏡與聚焦鏡聚焦於靶材表面：1. 將貼於加熱基座的基板放入真空腔體中，調整工作距離(靶材表面至基板表面的垂直距離)為 8 公分與 6 公分； 2. 關閉腔體，先使用機械幫浦粗抽真空至 10⁻²torr，再使用分子渦輪幫浦(Turbo pump)抽真空。3. 加熱基座與基板至 700°C 持溫 1 小時，用來使基板之表面狀況較為穩定，再降溫至成長溫度，並通入成長所欲使用之氧分壓。4. 使靶材旋轉，調整雷射之能量與頻率，打開雷射開始鍍膜。5. 鍍膜結束後，關閉氧氣，開始緩慢降溫至室溫。

3-4 實驗分析

本實驗用來分析薄膜的方法主要分為以下幾項。分析薄膜的結晶方向與結晶品質，主要由 X 光繞射儀(X-Ray diffraction, XRD)，穿透式電子顯微鏡(Transmission electron microscope)。分析表面形貌，則由掃描式電子顯微鏡(Scanning electron microscope, SEM)、原子力顯微鏡(Atomic force microscope, AFM)負責。另外薄膜厚度的觀察則主要使用切面的 SEM 與切面的 TEM 觀察。電性與光學性質的分析以四點探針、霍爾量測儀(HALL measurement)，光激發光譜(PL)進行。薄膜的化學組成則由配備於 TEM 與 SEM 的 EDX 觀察。

3-4-1 X光繞射儀 (XRD)



本實驗主要使用SIEMENS D5000 的XRD系統，作為 θ - 2θ 分析工具，掃描範圍為20 度到 75 度，每間隔(step)0.02 度/掃描時間為 0.5 秒，slit寬度為 0.2mm。另外使用奈米中心Bede D1 系統與國家奈米元件實驗室的 PANalytical X'Pert Pro系統(圖 3- 5)作為rocking curve與phi-scan的分析工具。Rocking curve的掃描方式，首先以r面sapphire校正XRD系統，再調整至a面氧化鋅的 Ω 角，掃描範圍約為 5 度，可視試片狀況而定，掃描的角度間距為 0.005 度，除了使用phi-scan尋找特定晶面方向入射外，試片皆以平邊朝上方式貼入XRD試片基座。Phi-scan的掃描方式，首先校正XRD系統，以psi為轉軸旋轉至適當角度，再以phi為轉軸，掃描角度間距為 0.1 度，掃描完整一圈 360⁰。靶材均為Cu靶(Cu $K\alpha_1$ $\lambda=1.540598\text{nm}$ ， $K\alpha_2$ $\lambda=1.544426\text{nm}$)。在SIEMENS D5000 系統中，由於XRD純化系統較差，因此無法去除Cu $K\beta$ 之訊號。

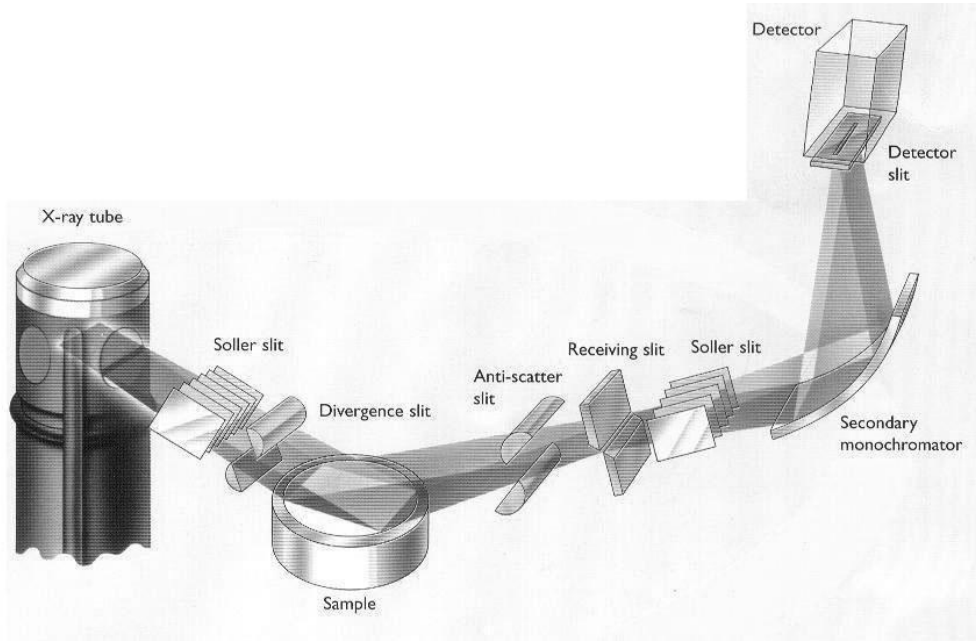


圖 3- 5 PANalytical X'Pert Pro 系統示意圖。

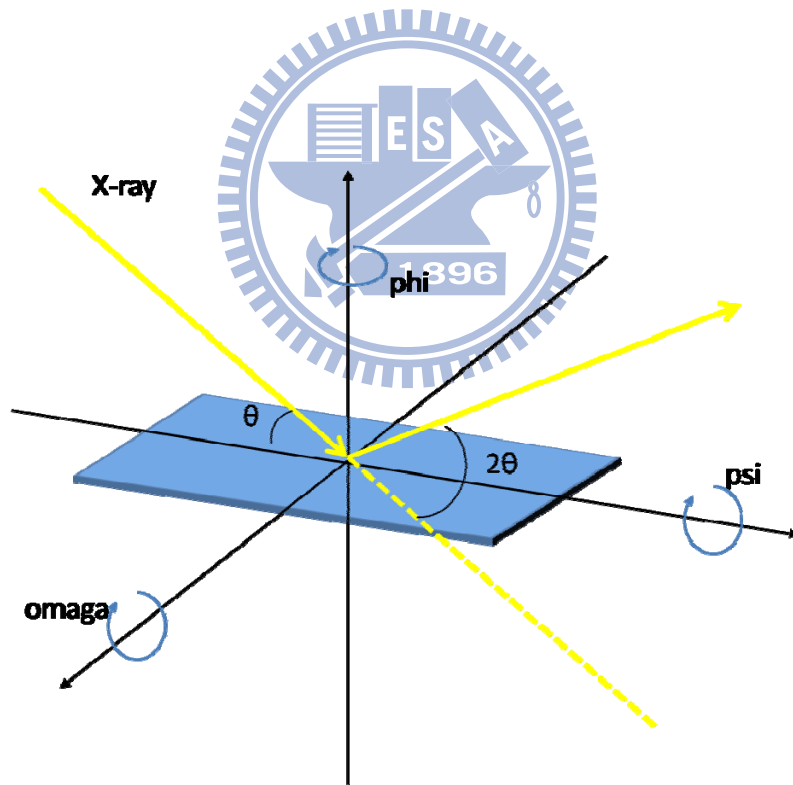


圖 3- 6 X-ray 各掃描模式之轉軸示意圖。

3-4-2 掃描式電子顯微鏡 (SEM)

本實驗所使用之 SEM 為 JEOL JSM-6500F 熱場發射 SEM，使用之加速電壓為 15keV，工作距離介於 9mm 至 15mm，系統主真空度為 10^{-5} torr。當使用來觀察試片表面形貌時，將試片用銅膠平行貼於載台上進入 SEM 中觀察，由於本實驗之 AZO 薄膜與 sapphire 基板導電性較差，通常使用銅膠由試片表面跨接至基座的方式增加導電度，避免試片累積過多電荷而使觀察的影像飄移；而當進行薄膜厚度的觀察時，需將試片破片，並垂直貼於適合橫切面觀察的載台，若黏貼時有角度並非垂直，可透過旋轉基座角度使欲觀察的試片成為垂直。本實驗亦使用配備於此 SEM 的能量分析譜儀(EDX)作為觀察薄膜成份的輔助工具。

3-4-3 原子力顯微鏡 (AFM)

本實驗所使用的 AFM 為奈米中心的 D3100 系統，工作原理如圖 3-7 所示，其掃描模式為敲擊式(tapping mode)，可避免探針與試片過度接觸，又可得到高解析度之影像。垂直方式之雜訊小於 0.05nm RMS。最大的掃描範圍為 90 μ m 平方，z 軸方向為 4 μ m，。使用的為 BudgetSensors™ Tap300Al 的探針，針背鍍鋁，目的為增加雷射反射率，其針尖半徑小於 10nm，探針長度為 125 μ m，針尖高度為 17 μ m。本實驗掃描之 AFM 影像，設定掃描範圍在 500nm 至 5 μ m 之間，影像解析度為 512 像素，z 軸方向的比例尺視不同粗糙程度的試片而定，至少不讓影像超出尺度。掃描得到的影像需經過桿平的處理，可由配備的影像處理軟體得到二維、三維的影像，並可在粗糙度的模式下，計算影像平均的粗糙度(roughness)；也可使用橫切面的模式量測影像中感興趣區域的高度與寬度。

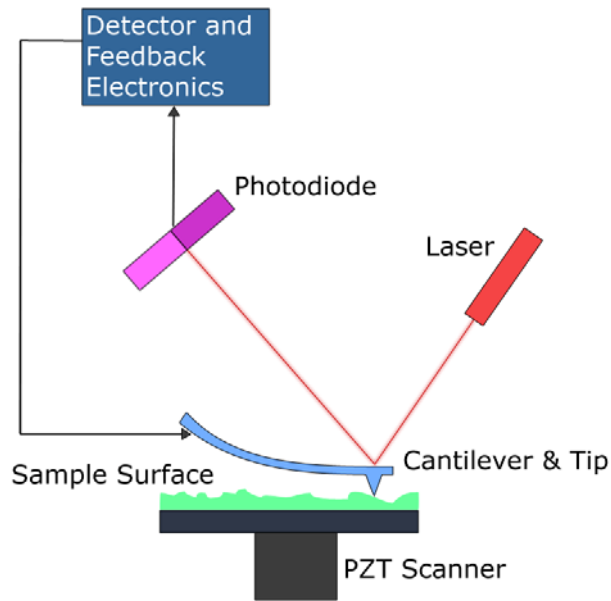


圖 3-7 原子力顯微鏡工作原理圖。

3-4-4 穿透式電子顯微鏡(TEM)

本實驗所使用之 TEM 為熱游離式 TEM，JEOL2100 與奈米中心場發射穿透式電子顯微鏡，加速電壓均為 200kV。在 JEOL JEM2100 中，使用可雙軸旋轉的試片基座，在 X 方向的旋轉角度為正負 43 度，在 Y 軸方向則為正負 30 度。系統真空值為 10^{-5} torr。校正步驟略為：聚焦鏡的校正、調整電流密度、z 軸聚焦、電子槍偏移校正、聚焦鏡像差調整、調整影像及繞射點搖擺、繞射點位置調整、電壓中心校準與物鏡像差調整。操作時首先在低倍率尋找試片薄區，並找到薄膜與基板界面，升至較高倍後，觀察薄膜與基板繞射圖形並藉由旋轉(tilt)試片至電子束平行區軸，回到影像模式使用選區繞射光圈(SAD aperture)，觀察特定區域的繞射影像。並使用物鏡光圈(OBJ aperture)選擇穿透電子束，退出 SAD 光圈，觀察明視野(Bright field)影像。另外選擇特定的繞射點，同樣方式觀察暗視野(Dark field)影像。在場發射的 JEOL JEM 2100F 中，可選擇特定區域觀察高解析(HR)的影像。利用 TEM 中配備的 EDX，調整 spot size 至~1nm，可單獨觀察薄膜的成份組成。同時利用掃描穿透電子顯微鏡的功能，對試片成份作 Mapping。

3-4-5 四點探針電性量測

四點探針是最常用來量測薄片電阻的工具，只要在其中兩個探針加上固定電流，並同時量測另外兩個探針間之電壓差值，就可以計算出薄片電阻。一般而言，探針之間隔 $S_1=S_2=S_3=1\text{mm}$ ，假設在薄膜面積無限大的狀況下，若電流 I 加在 P_1 與 P_4 之間，則薄片電阻為 $R_s=4.53V/I$ ，此處的 V 為 P_2 與 P_3 之間的電壓；若電流加在 P_1 與 P_3 之間，則薄片電阻 $R_s=5.75V/I$ ， V 為 P_2 與 P_4 之間的電壓。通常先進的工具都會進行四次量測，以程式依序進行上述兩種量測組態，並改變每一種組態的電流方向來減少邊緣效應以得到更準確之數值。由於四點探針的量測會造成晶圓表面之缺陷，因此只能用來量測測試晶圓以進行製程發展、鑑定和控制。進行量測時必須要有足夠的力量使探針能穿透較薄之原生氧化層，使探針接觸到基片來進行量測。片電阻(Sheet Resistance)是傳導性材料之重要特性之一，尤其是導電薄膜。片電阻值會受到薄膜厚度、晶粒尺寸、合金比例與雜質濃度等因素的影響，因此在製程過程中，常常會仔細的監控片電阻值，以建立片電阻與晶片良率之間的關係。薄片電阻為一定義之參數，一條導線之電阻可以表示成： $R=\rho(L/A)$ 其中 R 代表電阻， ρ 代表導體之電阻係數， L 為導線之長度，而 A 為該導線之截面積；若導線為一長方形之導線，寬度為 W ，厚度為 t ，長度為 L ，則電線的電阻可寫成：

$$R=(\rho L)/(Wt)$$

若為長寬相等的正方形薄片導線，即 $L=W$ ，則上列之等式可改寫成：

$$R=\rho/t$$

其中摻雜矽的電阻率 ρ 主要由摻雜物的濃度來決定，而厚度 t 主要由摻雜物的接面深度來決定，由得知的離子能量、離子的種類和基片的材料就能估計接面的深度，因此量測片電阻可以獲得有摻雜物濃度之資料。探針跟試片表面接觸的方式量取片電阻。

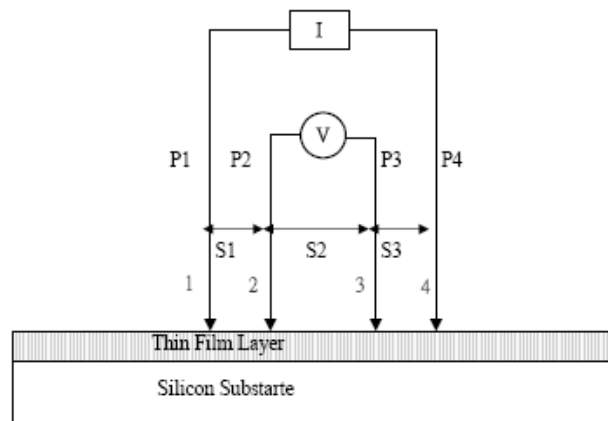


圖 3-8 四點探針原理圖。

3-4-6 TEM試片的製備

欲觀察試片之界面狀況，TEM 試片採橫截面式(cross section)製作，方法概述如下：1.以鑽石筆將試片切成約 2mm x5mm 之大小。2，採用三明治的夾法，利用樹脂接著劑(G1 Epoxy)在試片的正、反面分別貼上三片及兩片相同大小的 Si 試片作為墊片，其目的在保護及平衡中間的試片，以避免在研磨時因磨耗速率太快造成欲觀察的部分脫落。以燕尾夾將對貼後的試片小心夾緊後，放置在加熱盤 (Hot plate)上加熱約一小時使接著劑能完全凝固。3.待接著劑完全硬化凝固後，將切好的試片置於加熱盤上與載玻片以熱熔膠黏合，黏合面須均勻加壓使膠膜愈薄愈好，待冷卻後依次以 30 μ m、15 μ m、6 μ m、3 μ m、1 μ m、0.5 μ m 的鑽石砂紙逐次研磨拋光至鏡面。接著試片再換另一面，以熱熔膠黏至可調整傾斜角度的研磨輔具，依上述方式研磨至試片厚度約 20 μ m 以下，直至可透紅光，之後拋光至鏡面。4.將銅環用 AB 膠黏著於已磨薄之試片上，銅環之中空部分必須圈住欲觀察之試片界面處，等待約一兩個小時 AB 膠乾後，再將超出銅環邊緣的試片切除。接下來將試片浸於丙酮中溶去熱熔膠，讓試片與載玻片分離。5，最後以離子減薄機將電子束能量控制於 3.5ev 將試片修薄，當修薄至試片周圍產生薄區已足使電子束穿透，則試片可放入 TEM 進行觀察。

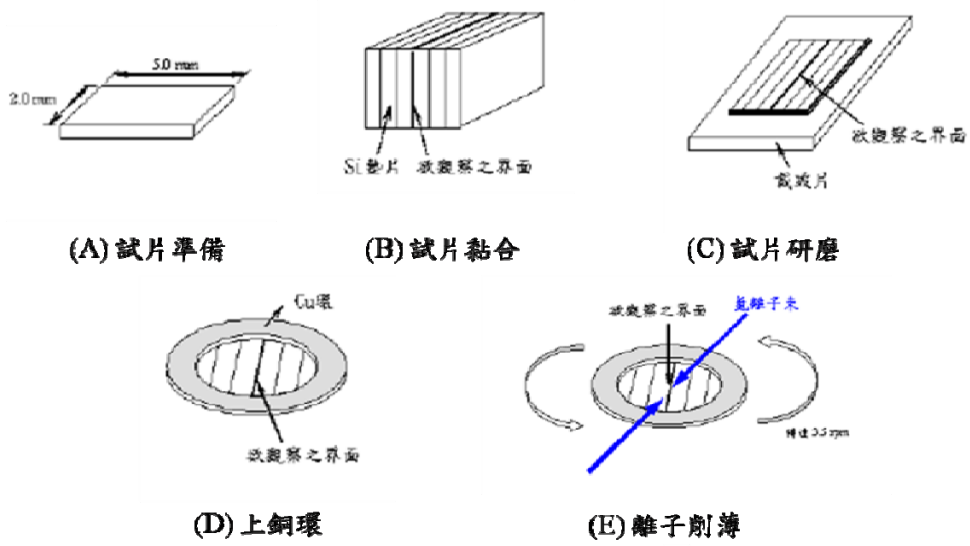


圖 3-9 TEM 試片製備過程。



3-4-7 可見光/紫外光吸收光譜儀(UV-visible)

本實驗使用之可見光/紫外光吸收光譜儀為清華大學材料系之 HITACHI U-3010 系統，波長解析為 1nm，掃描範圍為 200 至 900nm。由於本實驗之試片大小遠小於該系統的接收範圍，因此本實驗設計特殊的載具，只留下小於試片的開口，直徑約 0.5 公分。其餘部份皆不透光，量測時先使用未成長薄膜的 r-sapphire 基板作為基準，再將所欲量測的試片貼於小的開口處，並調整至完全覆蓋。

3-4-8 光激發光譜(PL)

本實驗使用的 PL 為連續藍光氦鎘(He-Cd)雷射，其波長為 325nm，雷射平均功率為 30mW，經聚焦後的光點直徑約為 0.3mm。掃描範圍設定在 350 至 620nm，波長解析度為 0.1nm，取樣時間為 0.5 秒。首先選擇使偵測強度最強的波長為基準，藉由調整試片與雷射作用的距離、角度、光柵的大小可調整至所需要的強度，但此強度每次實驗不盡相同。所量得的數據可經由波長(單位：nm)與能量(單位：eV)的轉換公式，轉換為能量與強度的關係。

第四章 結果與討論

本實驗將探討在 PLD 系統中，各項製程參數包括基板溫度、雷射能量、氧分壓、工作距離等，對於 AZO 薄膜成長於 r-sapphire 上的結晶性與平整度的影響。並分析 AZO 薄膜的成份、結構、表面形貌、電性質與光學性質。

[註]本章中部分描述將會以試片編號作敘述，而詳細的試片編號與製程條件參照請見(附錄)。

4-1 基板表面形貌

本實驗所使用的基板主要為 r-plane sapphire，其晶面方向為(10 $\bar{1}2$)。由於基板的表面狀況對後續氧化鋅的成核成長有很大的影響，因此本實驗使用原子力顯微鏡 (AFM)觀察基板在製程條件下(700°C，持溫一小時)的表面形貌。其 AFM 結果如所示，在其表面可觀察到階梯狀的形貌，其階梯呈平行的排列，平均的階梯寬為 144nm，平均高度為 0.36nm, RMS 粗糙度為 0.175nm。

Roughness Analysis

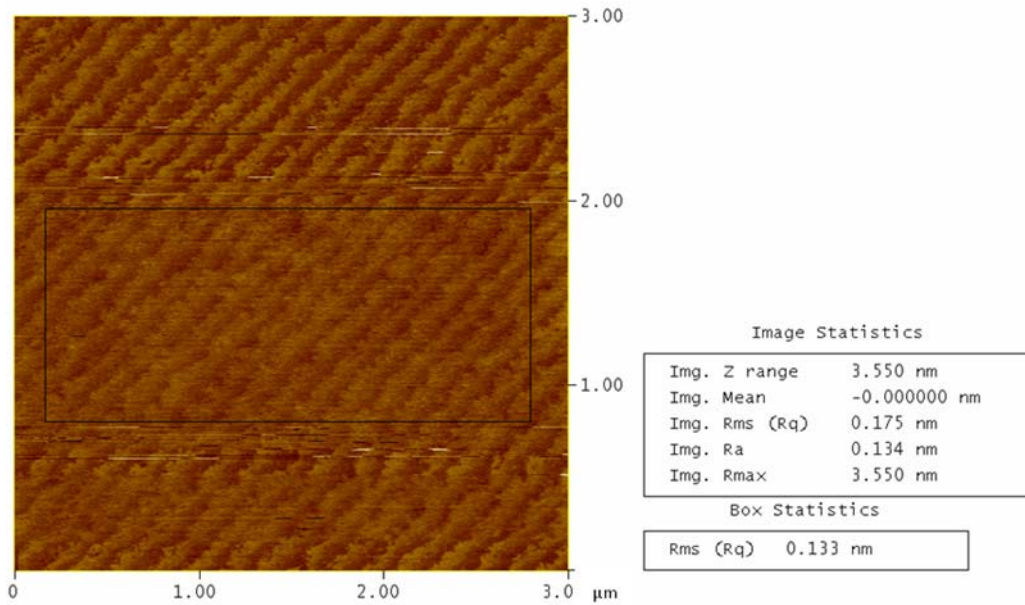


圖 4-1 基板的 AFM 影像。

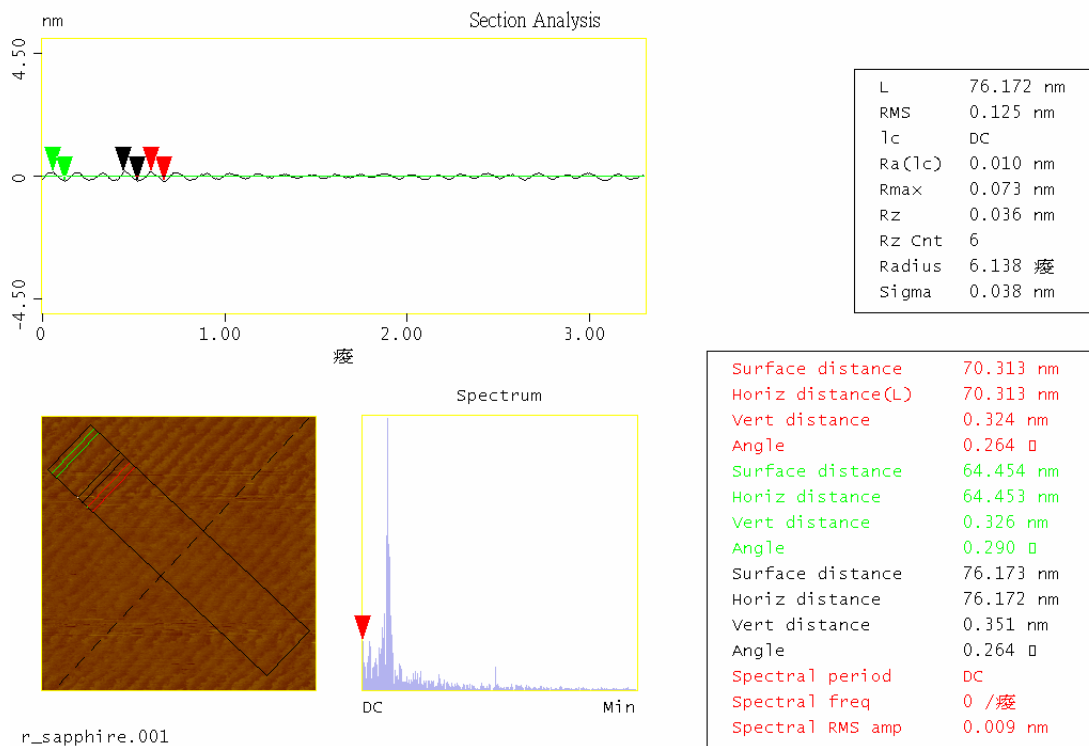


圖 4-2 階梯狀的高度與寬度。

4-2 AZO磊晶薄膜成份分析

本實驗的研究主題為氧化鋅摻雜鋁，用TEM -EDX作薄膜成份的分析，之所以使用TEM的EDX乃是因為本實驗的基板sapphire成份為氧化鋁，而薄膜的厚度也只在150nm至400nm。若使用SEM plan view的EDX觀察，電子穿透深度的計算方式為 $x(\mu m) = \frac{0.1E_0^{1.5}}{\rho}$ ，x為電子穿透深度，單位為 μm ， E_0 為電子的能量，單位為keV， ρ 為材料密度，單位為 g/cm^3 。SEM的電子加速電壓為15keV，氧化鋅的密度為 $5.6g/cm^3$ ，因此電子穿透深度約為 $1\mu m$ ，遠遠超過薄膜的厚度。因此同時會激發基板的X-ray訊號，而無法判斷Al的含量。我們將#36號試片製作的TEM橫切面試片同時作EDX的分析，乃由於#36號試片為厚度最厚的試片，由於電子束的聚焦大小為1nm以下，在橫切面的試片上可以確保電子束只激發出薄膜的X-ray訊號。EDX的觀察包括了沿著垂直薄膜表面的線取單點作EDX分析，取樣的點包括薄膜表面上因試片製備所留下的膠(Epoxy)以及薄膜由靠近表面至界面分別取三個點，也在基板上取一點。膠以及基板的EDX分析是作為比較與確認用。而EDX的取樣點如圖4-3所示，根據所得到的EDX能譜並使用NIST DTSA program作模擬，可計算薄膜平均成份為 $Zn_{1-x}Al_xO$ ，x可能接近0.01-0.03，正確之成份尚待驗證。另外利用掃描穿透式電子顯微鏡的功能，可用Mapping的方式對薄膜整體的成份分佈作分析，Mapping的分析包括了垂直表面的線Mapping(Line mapping)，取樣位置與分析結果如圖4-4所示。垂直表面的線Mapping大致顯示鋅原子與鋁原子的分佈如預期，各成份愈接近表面所接收的訊號愈少，乃是厚度造成的影響，由於TEM試片的製備，愈接近表面的薄膜厚度愈薄，因此成份的訊號降低為合理的現象。再來是對界面區域作Mapping，如圖4-5，顯示的結果分別以鋅、鋁、氧的視窗呈現，雖無法看出影像中傾斜狀的接面處是否有成份的變化，但可確認在大範圍的成份分佈均勻，Al無偏析現象。

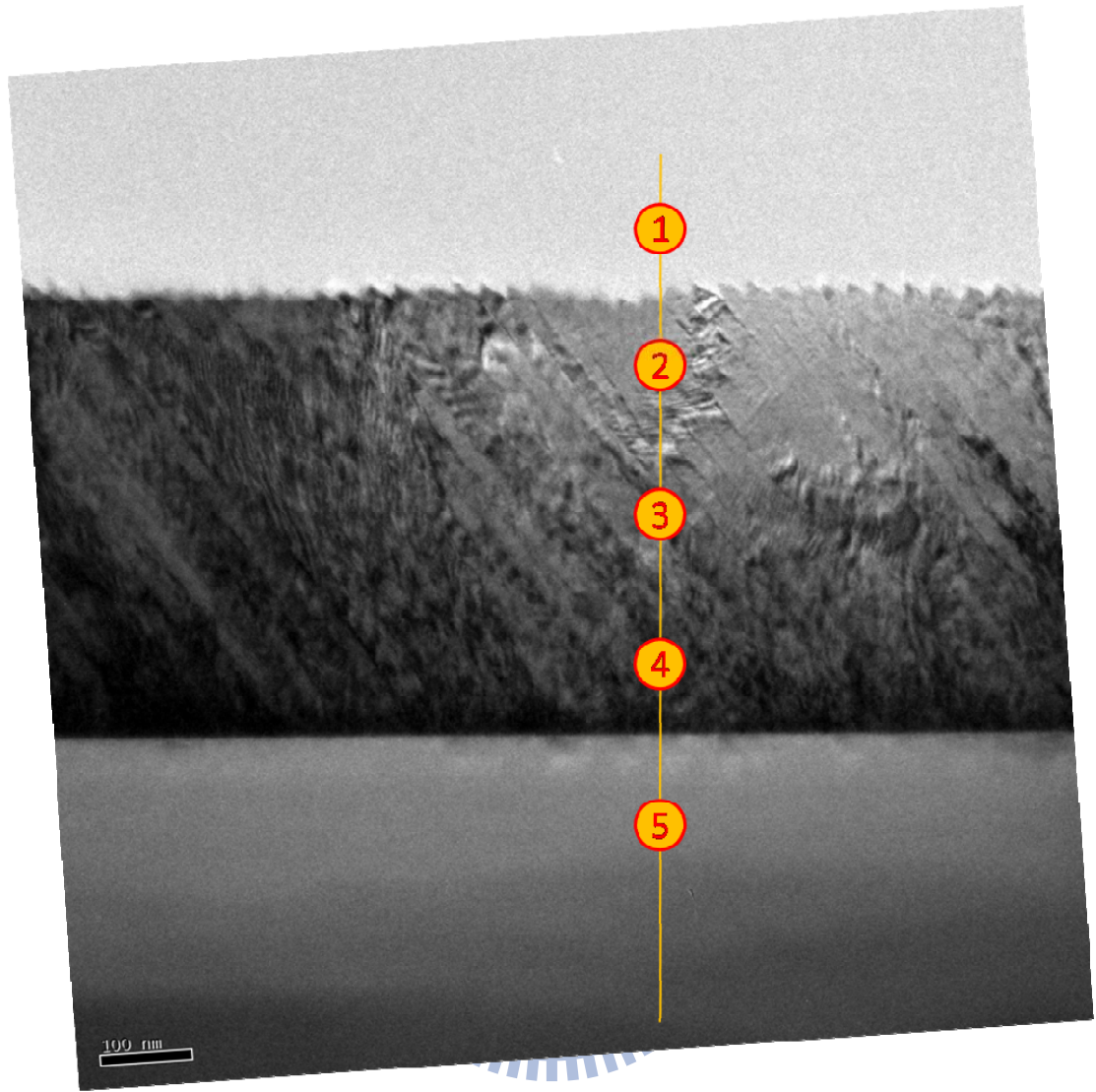


圖 4-3 EDX 取樣分析示意圖。

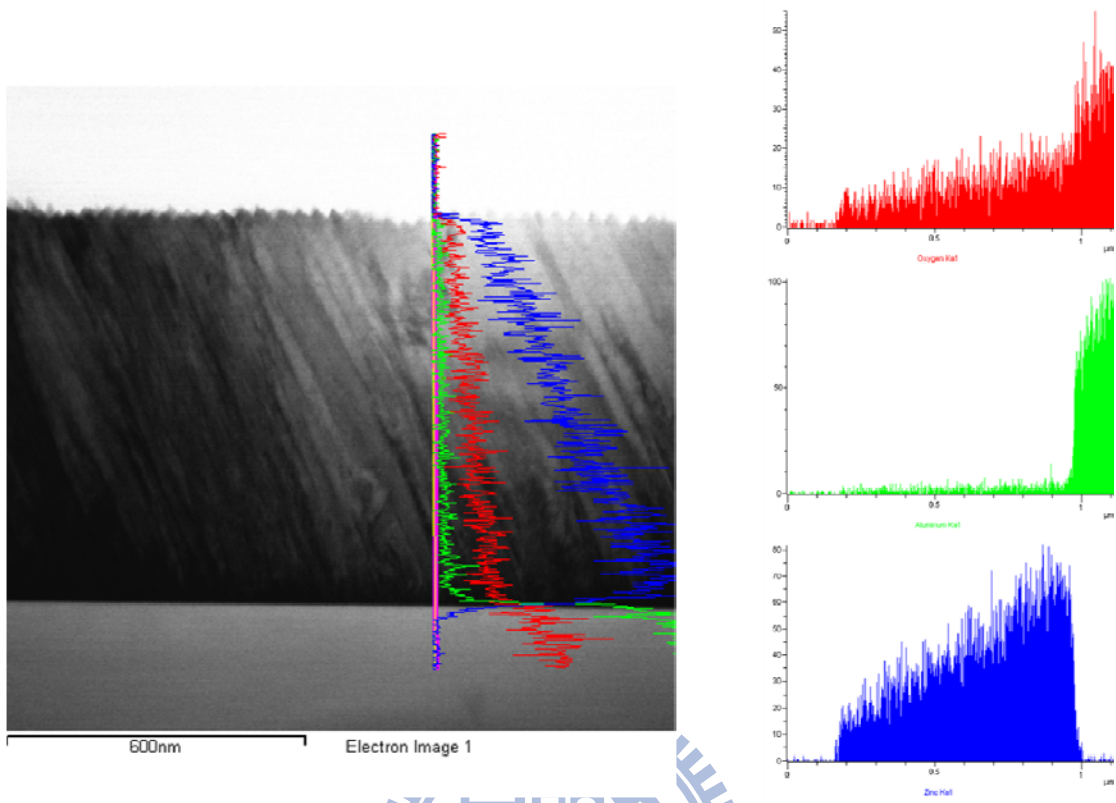


圖 4-4 EDX Line mapping。

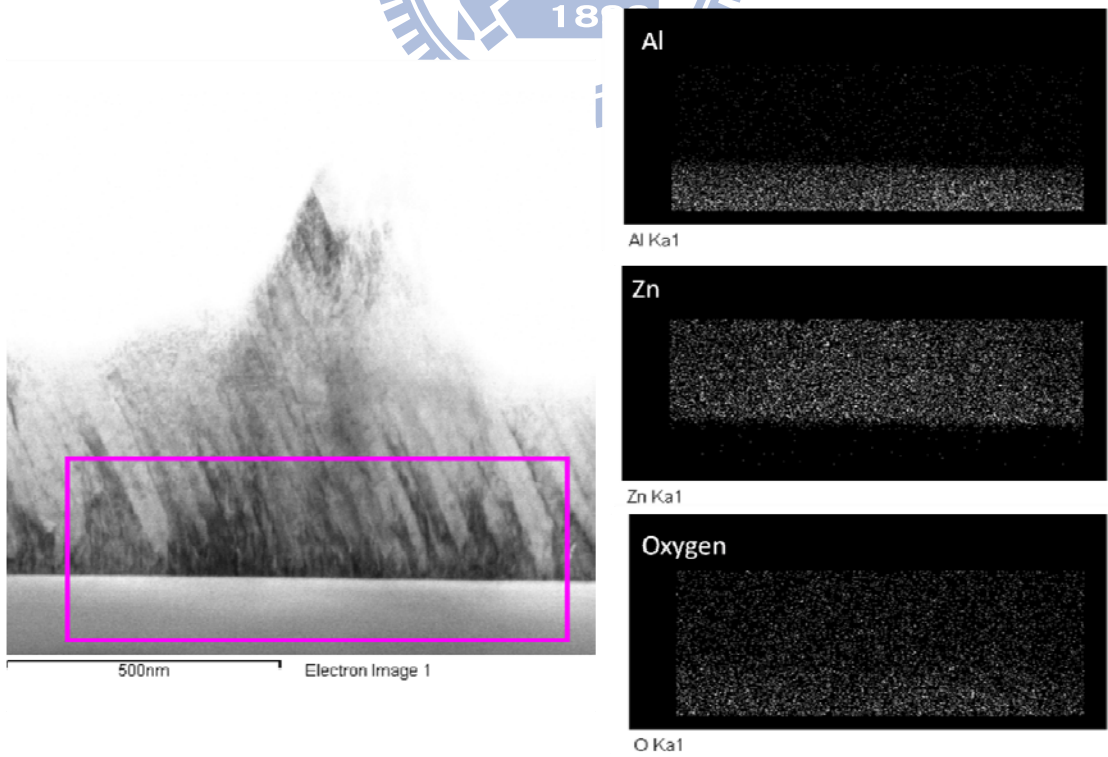


圖 4-5 EDX mapping。

4-3 PLD製程參數之影響

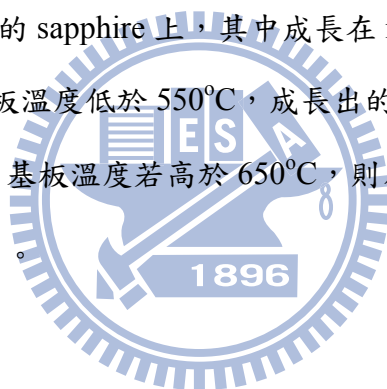
本實驗的首要任務是在 r-sapphire 上得到最佳結晶品質的 AZO 薄膜。因此需先針對脈衝雷射沉積系統 PLD 的製程參數影響作分析，在 PLD 中主要影響薄膜品質的參數為成長時基板的溫度、氧壓、雷射的能量、頻率、工作距離等等，藉由結構與表面型貌的分析可以最佳化 AZO 使用本 PLD 系統下的成長參數。在製程參數調整部分的分析工作主要包括了 XRD 的 θ -2 θ ，可以作為初步的結晶方向判定，以及使用 XRD 的 Rocking curve 了解結晶品質。在表面型貌的分析上主要使用 SEM 的 plan view 影像以及 AFM 的影像，並可由 AFM 觀察薄膜的平整度。

4-3-1 基板溫度對結構之影響

首先參考過去 PLD 在 c-sapphire 上成長氧化鋅磊晶薄的參數，選定雷射的能量密度與頻率、氧壓、工作距離等製程參數，由於基板溫度對於磊晶的品質有較大的影響，所以先選擇調整基板溫度並觀察 AZO 薄膜的結晶狀況。本實驗首先對薄膜成長時的基板溫度作測試，使用的基板溫度分別為 200°C、300°C、400°C、500°C、600°C。對不同溫度成長的薄膜作 XRD θ -2 θ 的分析。結果如圖 4-6 中所示，圖中 25.57°、52.54° 的繞射峰為 r-sapphire 的 (10 $\bar{1}$ 2) 及 (20 $\bar{2}$ 4)，而由於機台因素，在此兩繞射峰的較低角度位置產生了 X-ray 的 K_{β} 訊號，34.39°、56.53° 的繞射峰則分別是由氧化鋅的 (0002) 及 (11 $\bar{2}$ 0) 產生，72.46° 為氧化鋅的 (0004) 訊號。另外在基板溫度 400°C 及 500°C 的試片中，由於試片背面的銀膠未去除乾淨，產生了銀的繞射訊號，其標示於圖中。由繞射峰的比對可以發現，在低於 600°C 的基板溫度下，在 2 θ 角為 34.4° 時會發現氧化鋅的 c 面 (0002) 及 72.46° 的 (0004) 結晶方向，然而隨著溫度提高，c 面繞射峰逐漸消失，在 600°C 以上，皆為氧化鋅 a 面 (11 $\bar{2}$ 0) 的結晶方向。200°C 基板溫度，c 面與 a 面訊號的積分強度比 (c:a) 為 1: 0.28；300°C 則為 1: 25；400°C 為 1: 0.78；500°C 為 1: 19。隨後使用大型腔體進行實驗，也是後續

實驗所用之腔體，再次選擇了 400°C 與 600°C 作為基板溫度的測試，製程參數與 XRD 分析如圖 4-7，仍可發現相同之情況。較低的基板溫度下出現了訊號很弱的氧化鋅 c 面的峰，而 600°C 的基板溫度成長出單一方向的 a 面氧化鋅。相較於小型腔體的結果，可知大腔體有助於 a-plane ZnO 的成長。在確認了基板溫度對 AZO 薄膜結晶方向的影響後，本實驗使用 XRD 的 rocking curve 分析，了解 a 面 AZO 的結晶品質與基板溫度的對應關係。在其他製程參數相同的情況下，600°C 的基板溫度下，其半高寬為 1.378° 如圖 4-8。而 400°C 的基板溫度下，其半高寬為 1.669° 如圖 4-9。由此可知在低的基板溫度時，除了出現 c 面的 AZO 結晶方向，其在 a 面上的結晶品質也較 600°C 時來得差。

本實驗結果跟 Strikant 等人之論文相比較[68]，該實驗同樣使用 PLD 系統成長摻雜鋁之氧化鋅於不同晶面的 sapphire 上，其中成長在 r-sapphire 上的實驗顯示，在氧壓為 10mtorr 下，基板溫度低於 550°C，成長出的薄膜方向關係為 $(0001)\text{ZnO} \parallel (\bar{1}102)\text{Al}_2\text{O}_3$ 。基板溫度若高於 650°C，則為 $(\bar{1}2\bar{1}0)\text{ZnO} \parallel (\bar{1}102)\text{Al}_2\text{O}_3$ 。



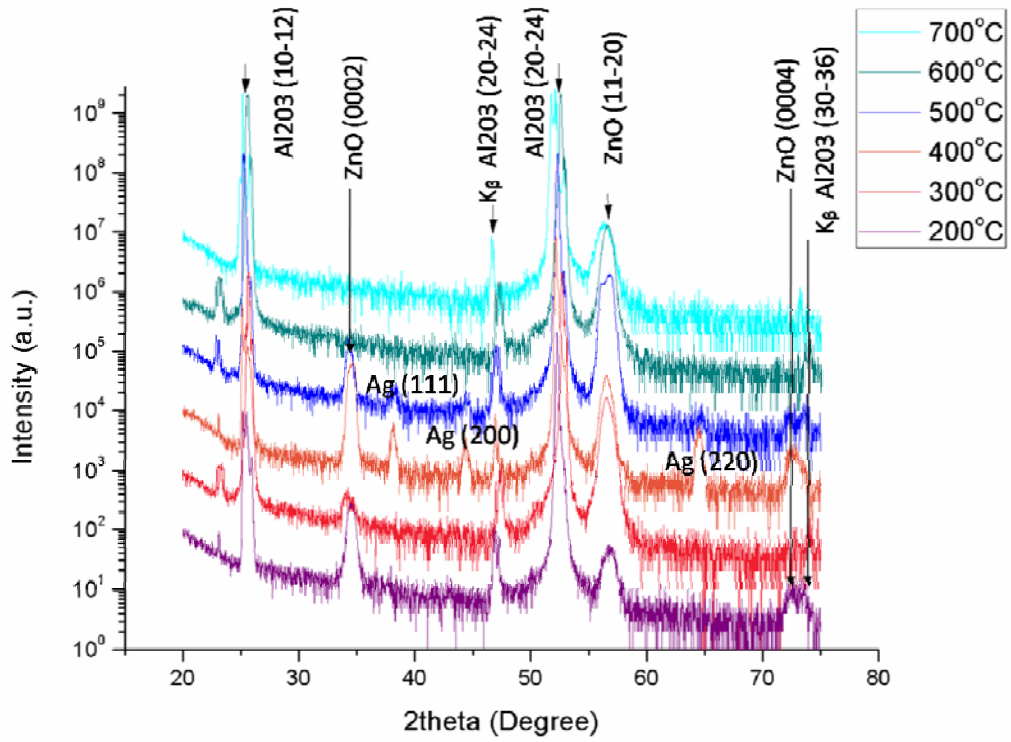


圖 4-6 不同基板溫度的 XRD θ -2 θ 分析(小型腔體)。

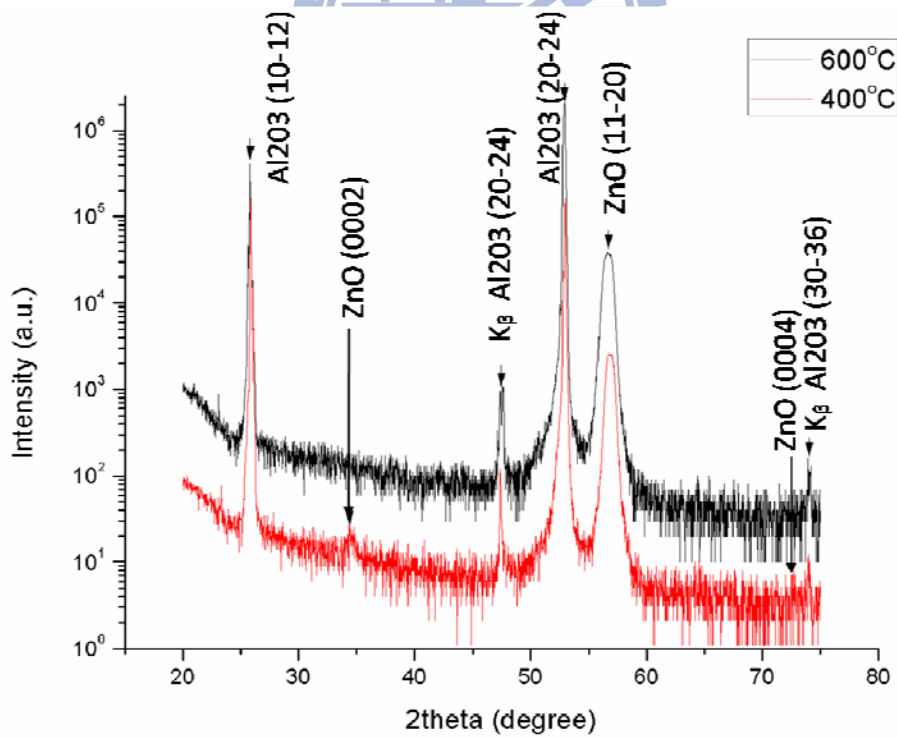


圖 4-7 不同基板溫度的 XRD θ -2 θ 分析(大型腔體)。

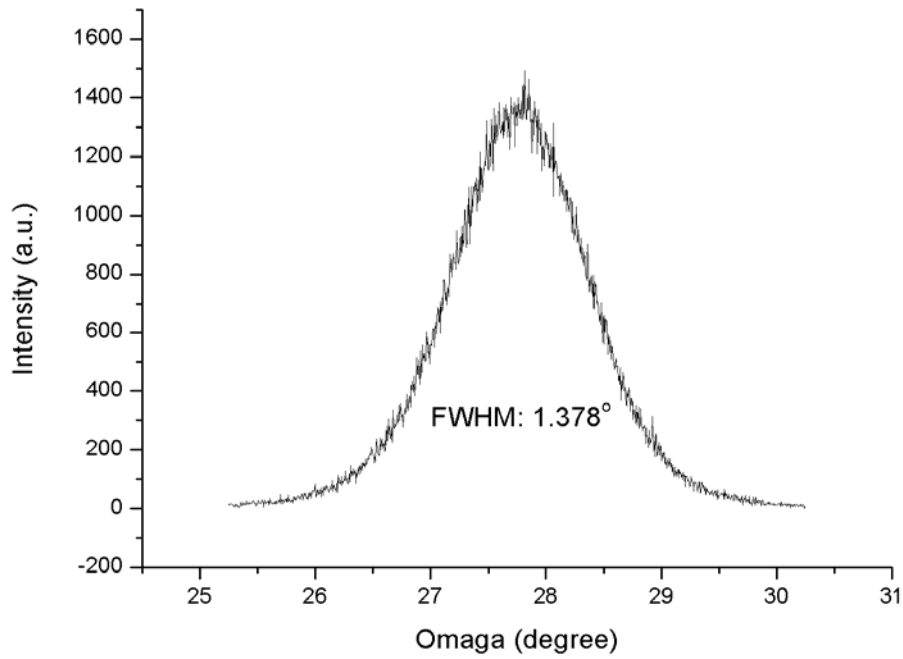


圖 4-8 基板溫度 600°C 時的 XRD rocking curve (#15 號試片)
 [註:x-ray beam 方向 跟 ZnO c-軸之間的夾角為 45°]。

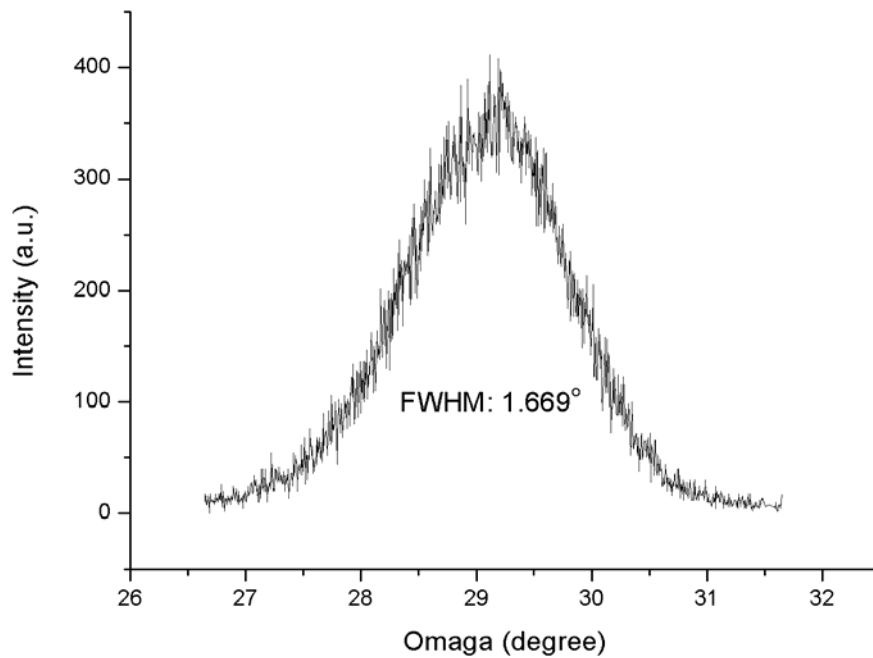


圖 4-9 基板溫度 400°C 時的 XRD rocking curve (#16 號試片)
 [註:x-ray beam 方向 跟 ZnO c-軸之間的夾角為 45°]。

4-3-2 氧分壓對結構之影響

在基板溫度的測試後，本實驗選擇了 600°C 的基板溫度作為後續調整參數時的設定基板溫度。由於 PLD 鍍氧化物的薄膜時，需要通入氧氣使得薄膜的組成為原先靶材的當量比。也有研究使用同位素追蹤，發現最後薄膜上的氧主要是來自通入的氧氣而非從靶材上轉移而來[52]。但雷射剝鍍出的原子、離子會在到達基板表面的過程與氧氣產生作用，形成顆粒尺寸較大的氧化鋅而阻礙薄膜的成長。而工作距離的選擇就與氧壓有關，有研究顯示為了得到最佳品質的薄膜，氧壓與工作距離的常數次方，相乘要等於定值[55]。因此，本實驗對工作距離與氧壓對結晶品質的影響作測試。XRD 的結果顯示，在相同 600°C 的基板溫度下，即使不同氧壓仍然不影響薄膜呈現 a 面 (11 $\bar{2}$ 0) 的磊晶方向，並沒有出現 c 軸的結晶方向。但分別對不通入氧氣的 #24 號試片與氧壓維持 1.3x10⁻³ torr 的 #17 號試片的 a 面作 rocking curve 的分析，如圖 4-10、圖 4-11，可發現半高寬 FWHM 分別 1.956 與 1.164°，很明顯與氧壓有關。在不通入氧氣的情況下，腔體中仍有背景壓力中殘存的氧氣，在此情況下即使有 a 面的磊晶方向，但由於缺氧可能產生許多氧空缺或是鋅的間隙原子，於是薄膜中出現非常多的缺陷，也造成 a 面的排列較不整齊，半高寬明顯較氧壓為 1.3x10⁻³ torr 的 #17 號試片來得高。

4-3-3 工作距離對結構之影響

在工作距離的影響比較上，本實驗比較了 6 公分與 8 公分的工作距離，此距離指的是自靶材到基板表面的垂直距離。由 rocking curve 數據，a 面的半高寬比較，在其他條件相同，基板溫度為 600°C 的情形下，將工作距離由 8 公分縮短至 6 公分，其 rocking curve 半高寬由 1.38° (圖 4-8) 降至 1.16° (圖 4-11)，改善了結晶品質。另外，除了對 600°C 的基板溫度，本實驗也測試了在 400°C 的基板溫度下調整工作距離，同樣在 6 公分的工作距離可得到較佳的結晶品質。

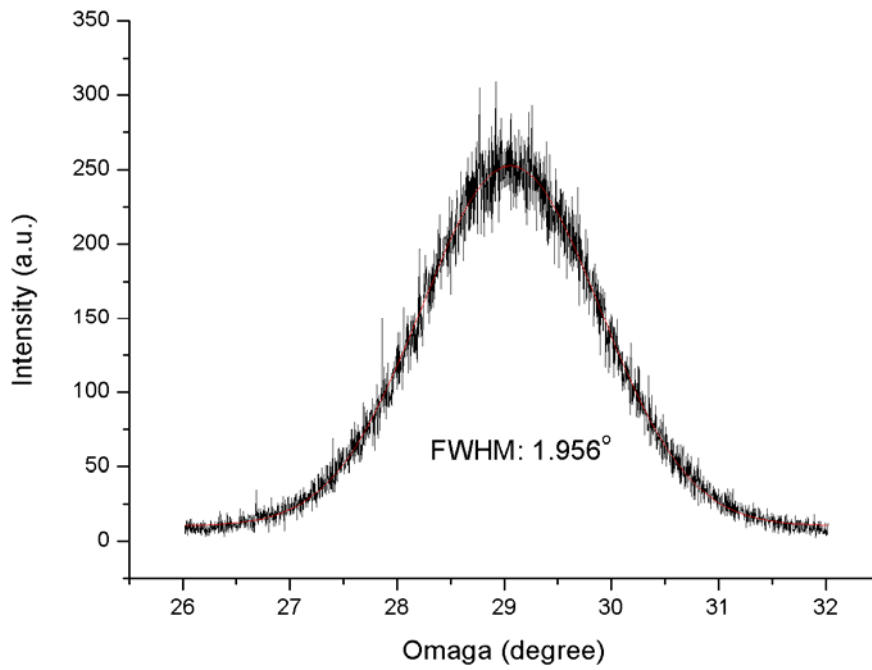


圖 4-10 不通入氧氣的 24 號試片:a 面 rocking curve，半高寬為 1.956°
 [註:x-ray beam 方向 跟 ZnO c-軸之間的夾角為 45°]。

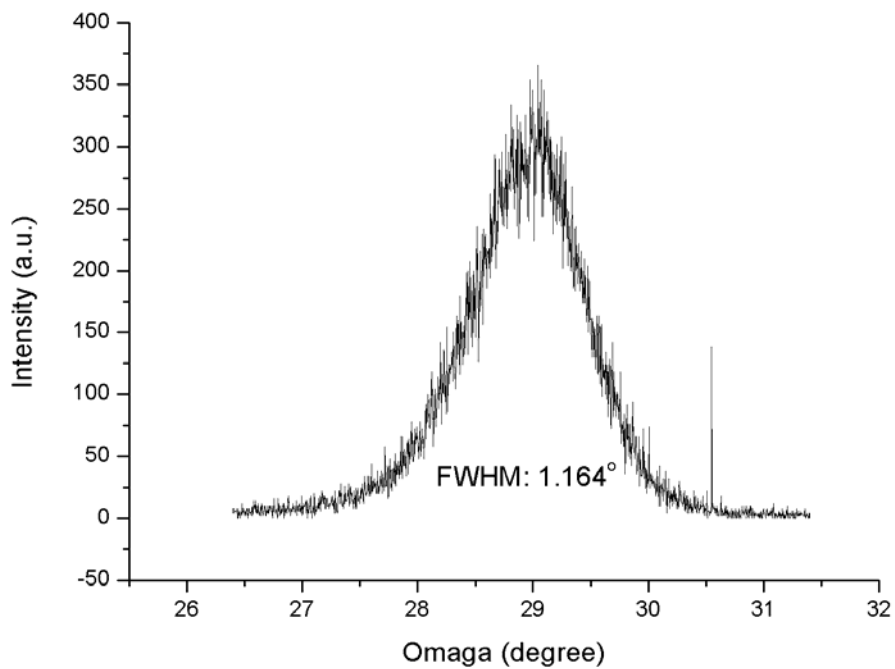


圖 4-11 氧壓為 1.3×10^{-3} torr 的 17 號試片:a 面 rocking curve，半高寬為 1.164°
 [註:x-ray beam 方向 跟 ZnO c-軸之間的夾角為 45°]。

4-3-4 成長速率對結構的影響

成長速率可藉由調整雷射的頻率作改變，若頻率高，代表雷射脈衝的間隔時間很短，不斷有被雷射剝度的靶材原子及離子來到基板表面，成長速率較快，但相對到達表面的原子及離子缺乏時間擴散，較不易找到穩定的位置排列。根據這樣的推測，我們將雷射的頻率從 5Hz 降至 2Hz，但為了得到接近的薄膜厚度，在 2Hz 的雷射頻率下，本實驗將成長時間從 30 分鐘拉長至 75 分鐘，維持總脈衝數相同的情況。而所得到的 25 號試片其結晶方向仍為 a 面的磊晶，由 rocking curve 的半高寬比較，如圖 4-12 顯示，rocking curve 半高寬由 1.164° 降至 1.076° ，較慢的成長速率對薄膜結晶品質有改善效果，在本實驗中 2Hz 的成長速率較 5Hz 為佳。

4-3-5 成長條件之討論

由以上討論可發現，較高的基板溫度(高於 600°C)有利 a 面的磊晶，氧壓在 10^{-3}torr 範圍可得到較佳的磊晶品質，工作距離在本系統中 6 公分較 8 公分為佳，而將成長速率由 5Hz 降至 2Hz 有利結晶品質。



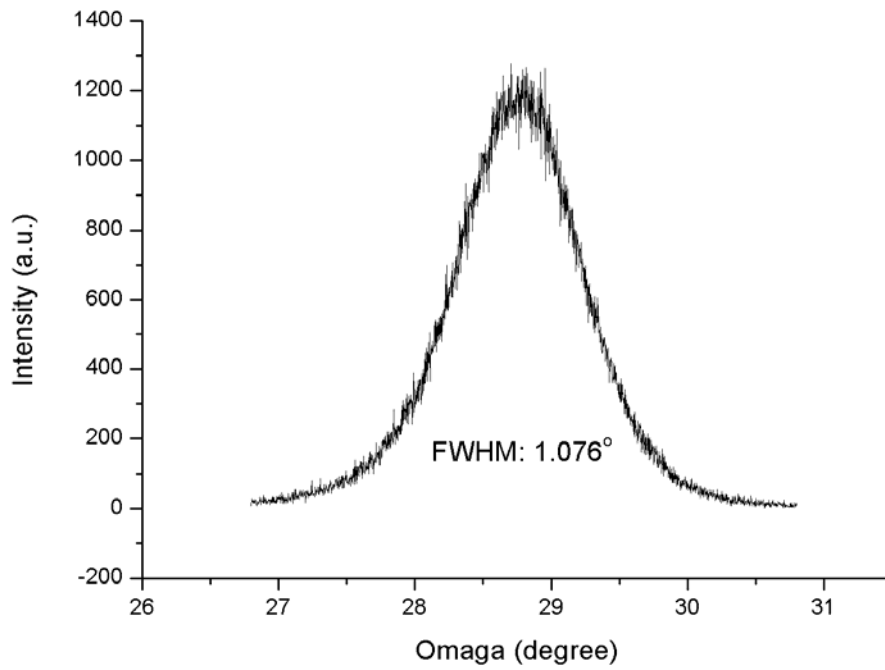
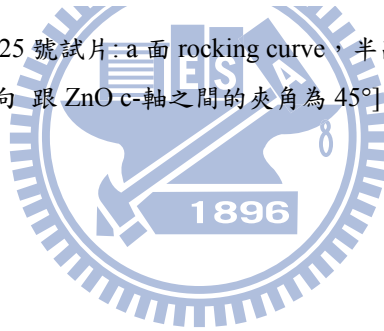


圖 4-12 雷射頻率降至 2Hz 的 25 號試片: a 面 rocking curve, 半高寬為 1.076° [註: x-ray beam 方向跟 ZnO c-軸之間的夾角為 45°]。



4-3-5 AZO 薄膜厚度分析

使用PLD成長的磊晶薄膜，其厚度主要由雷射脈衝的能量、頻率、成長時間來決定，其他的影響因素也包括工作距離、基板溫度、氧壓等等，本實驗透過切面(cross section)的掃描式電子顯微鏡(SEM)與穿透式電子顯微鏡(TEM)影像，可以清楚觀察到薄膜的厚度。#18，#20 與#23 號試片，其成長時間皆為 30 分鐘，雷射能量與頻率皆相同。由橫截面的SEM觀察#18 號與#20 號試片，如圖 4- 13圖 4- 14，其厚度分別為 199nm與 219nm；而由橫截面的TEM觀察#23 號試片，圖 4- 15，其厚度為 200nm。3 次製程中，當成長時間為 30 分鐘(雷射頻率 5Hz)，厚度皆在 200nm左右，可推論在此系統中相同成長 30 分鐘(雷射頻率 5Hz)的試片其厚度為 200nm。



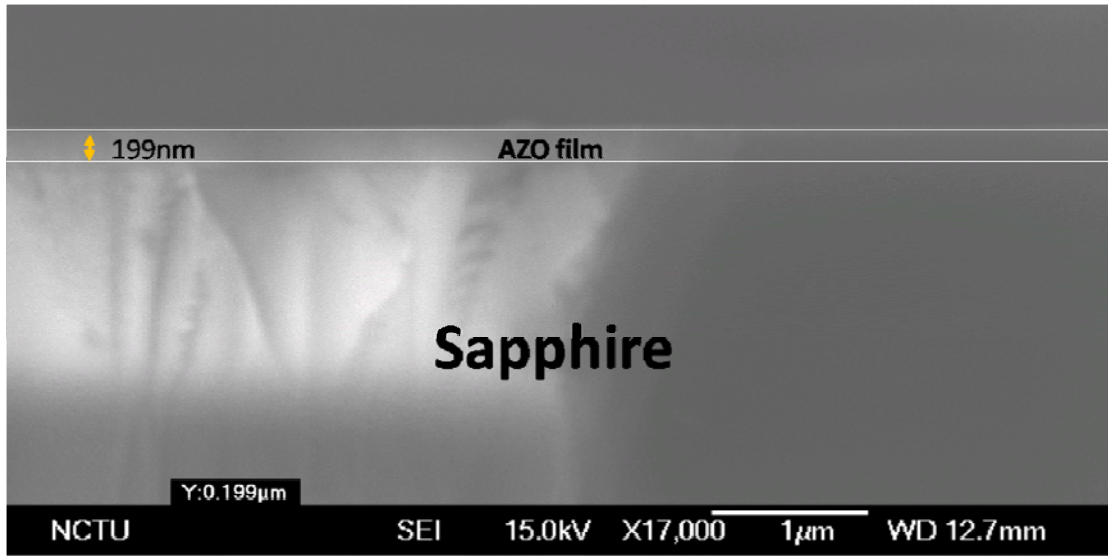


圖 4-13 成長時間為 30 分鐘的 18 號試片，橫切面 SEM 影像。

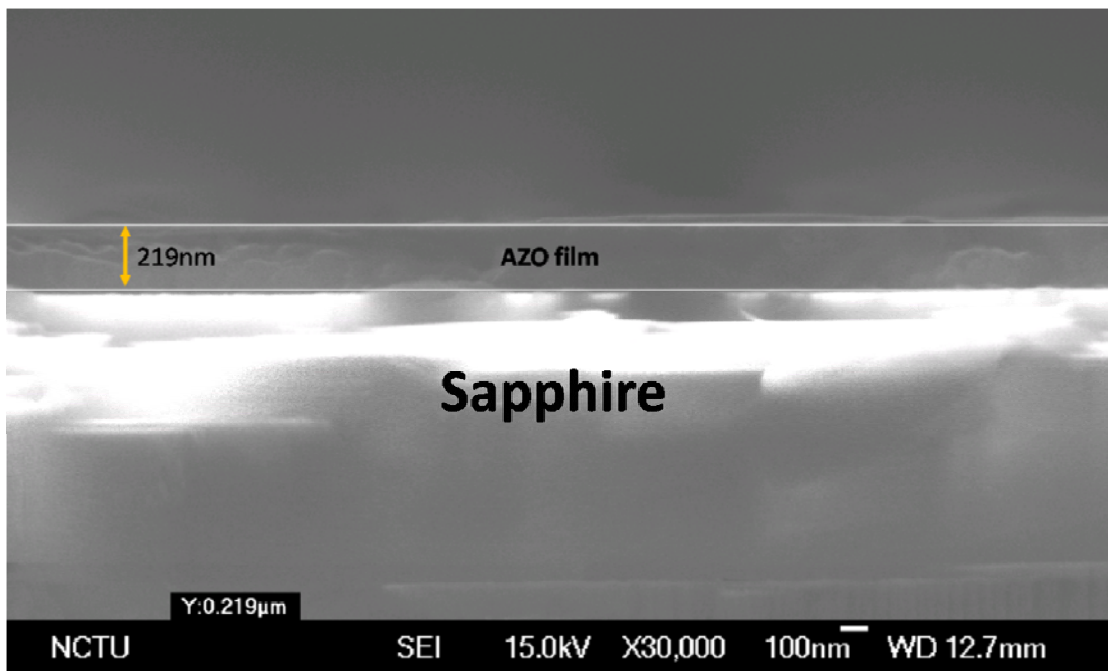


圖 4-14 成長時間為 30 分鐘的 20 號試片，橫切面 SEM 影像。

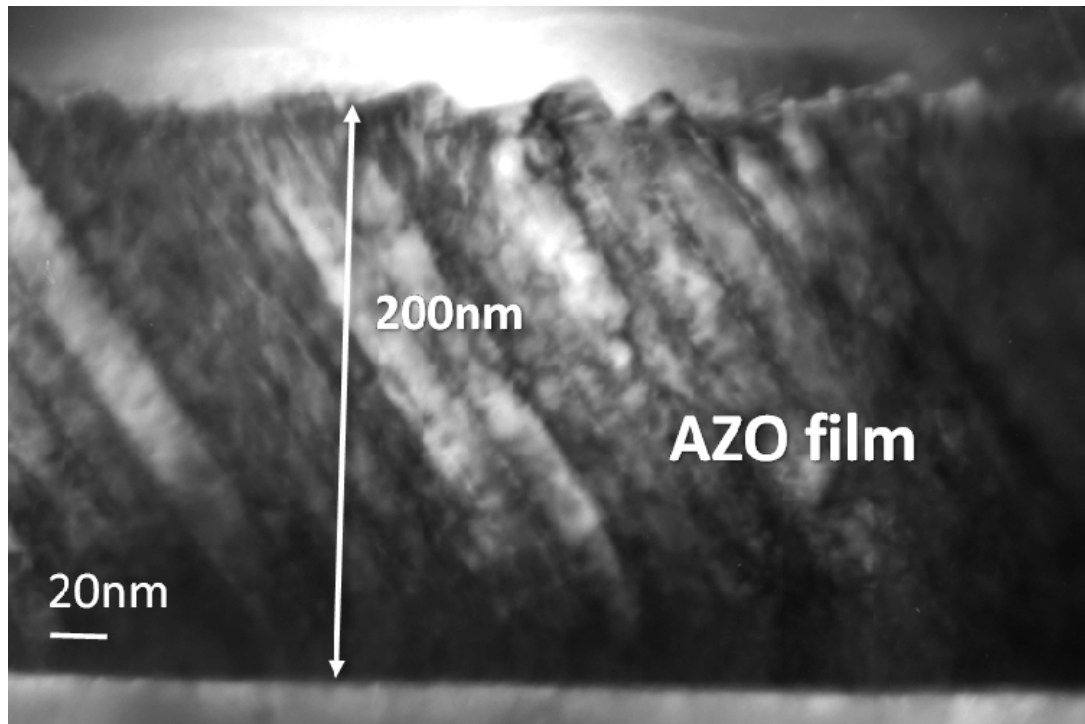


圖 4-15 成長時間為 30 分鐘的 23 號試片，橫切面 TEM 影像。



4-3-6 PLD製程參數對表面型貌的影響

由前面基板溫度對結構影響的討論中可以發現，在低溫(500°C)以下時，薄膜除了主要的a軸外，會產生c軸的結晶方向。而在表面型貌的觀察中，若以 600°C的基板溫度作為區分，同樣也能發現較為明顯的不同。在 400°C基板溫度下成長的AZO薄膜如圖 4- 16所示，其型貌缺乏規則的排列，同時可看到長條狀與等軸狀的晶粒。而當基板溫度在 600°C以上，開始出現有些較規則與週期性的長條狀排列，寬度在約為 30nm(圖 4- 17)，在 600°C的試片中，在長條狀的排列中有少量保有彎曲的部分，但當基板溫度為 700°C，其長條狀的排列變得非常規則，如圖 4- 18、圖 4- 19，在SEM的影像中計算長條狀的平均寬度約為 25nm。相同的狀況同時可以在AFM的影像中發現，藉由AFM在縱向的解析能力，我們可以更清楚看到表面長條狀的立體形貌，圖 4- 20，同時可以計算薄膜表面的平整度。不同製程基板溫度對表面粗糙度的影響可由#20、#23 號試片觀察，在#20 號試片，其製程溫度為 500°C，其粗糙度(roughness)為 1.1nm; 而#23 號試片，製程溫度為 700°C，粗糙度升高為 2.5nm，AFM影像如圖 4- 21與圖 4- 22所示。可發現基板溫度升高，表面產生規則的排列反而使粗糙度提升。而製程時若不通入氧氣，如試片編號#24(圖 4- 23)與#41(圖 4- 24)，在相同 700°C的製程條件下，可大幅降低表面的粗糙度，同時減少表面粒子(Particle)的產生。

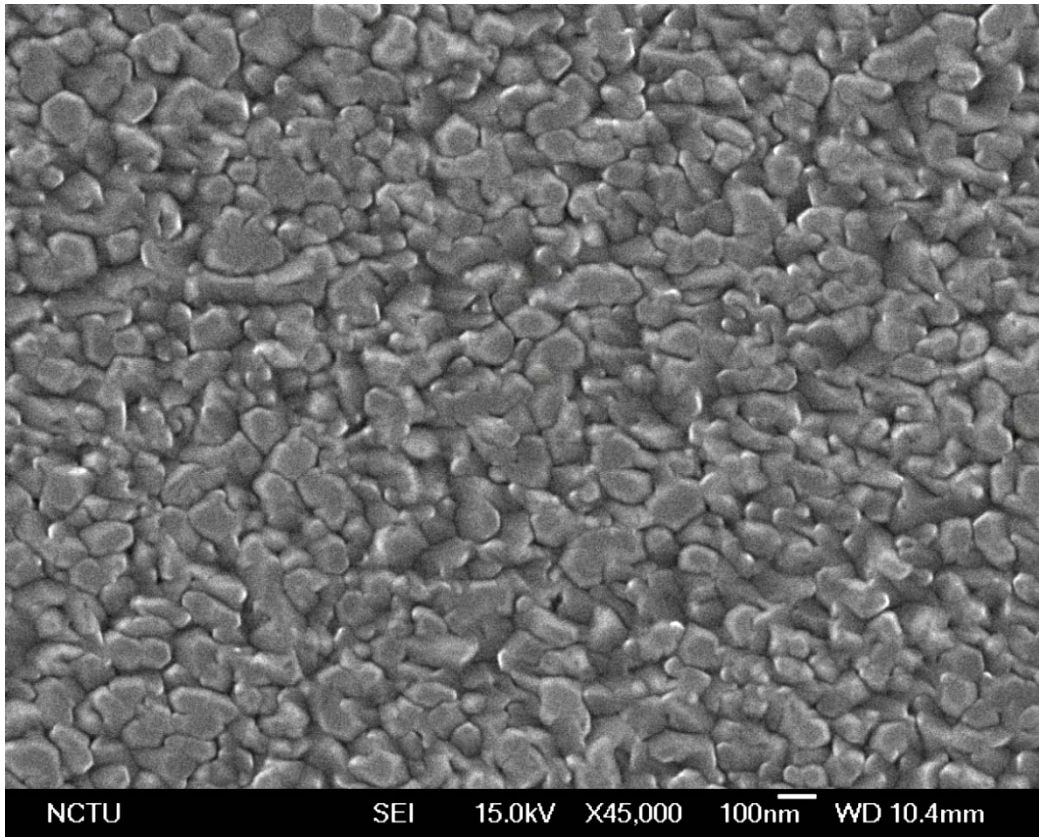


圖 4-16 基板溫度 400°C 時的 SEM 影像。

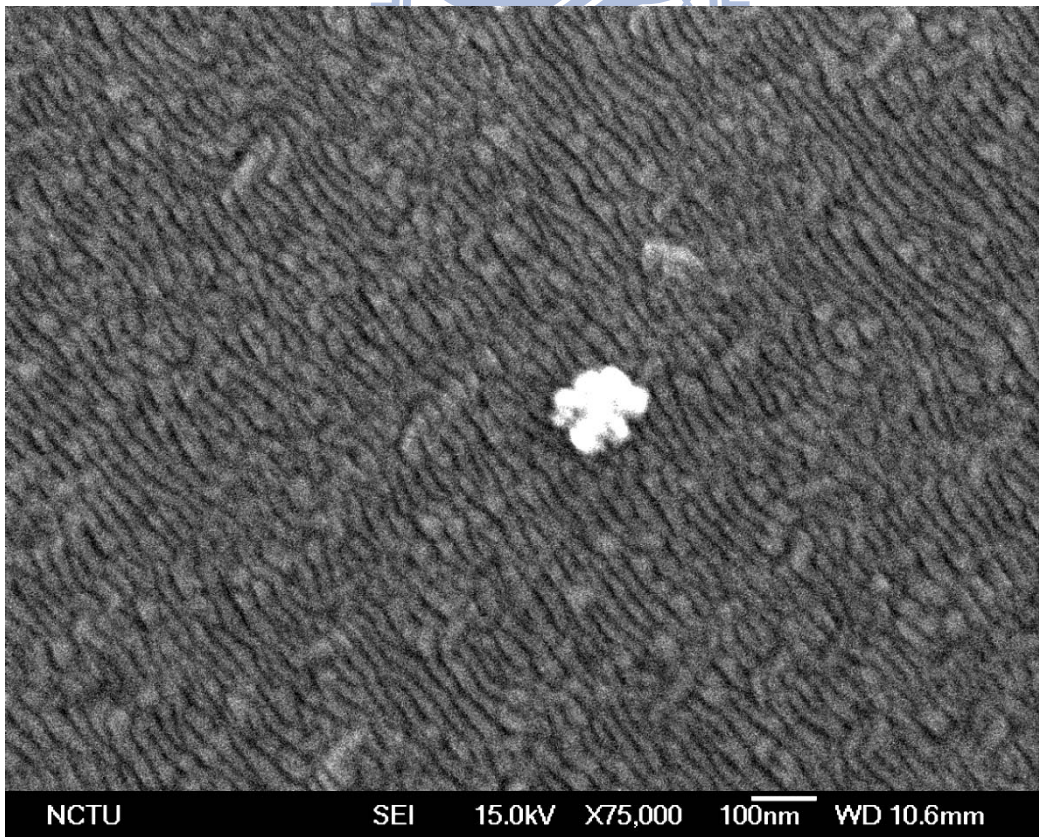


圖 4-17 基板溫度為 600°C，25 號試片的 SEM 影像。



圖 4-18 基板溫度為 700°C，23 號試片的 SEM 影像。

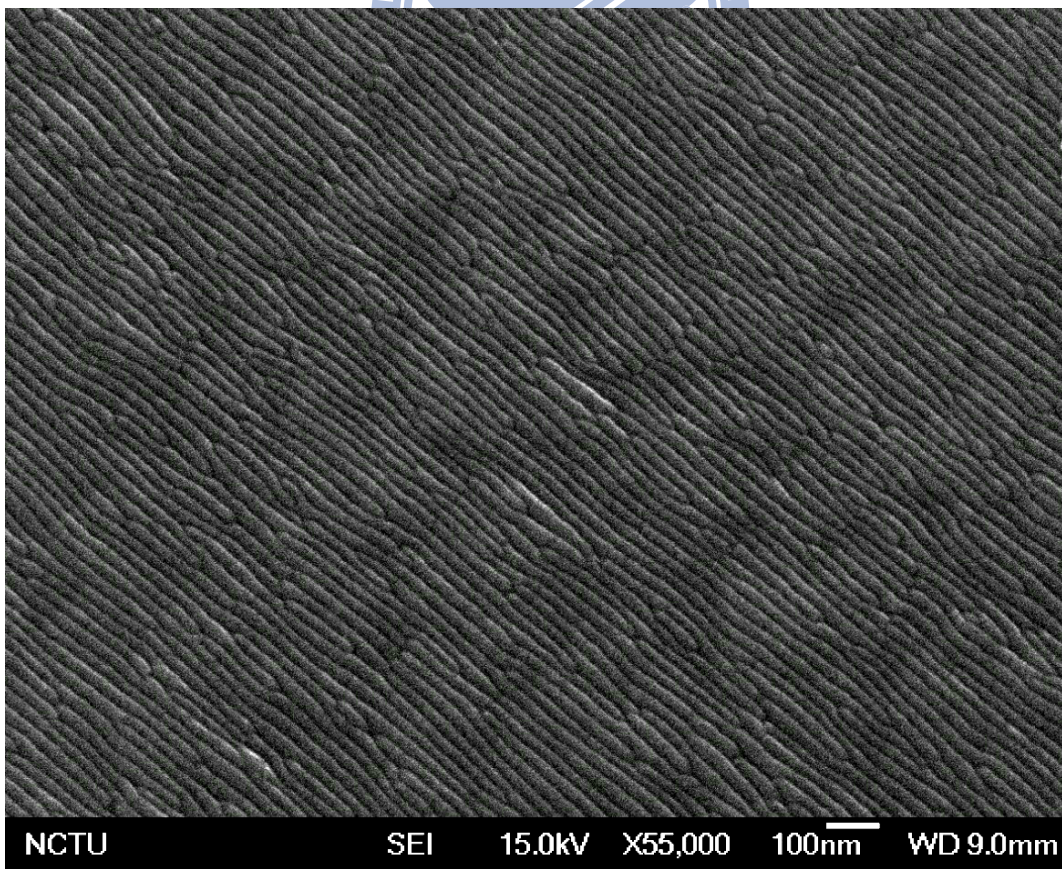


圖 4-19 基板溫度為 700°C，成長一小時之#36 號試片 SEM 影像。

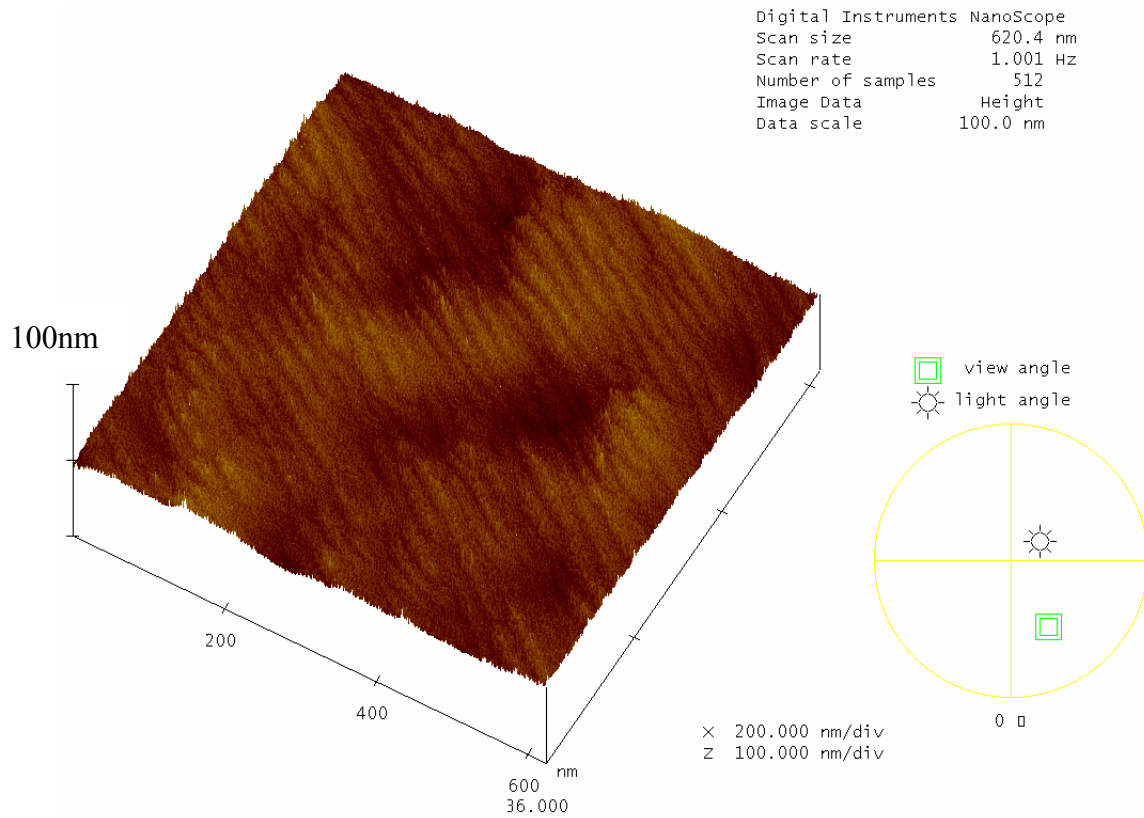


圖 4-20 #36 號試片的立體 AFM 影像。

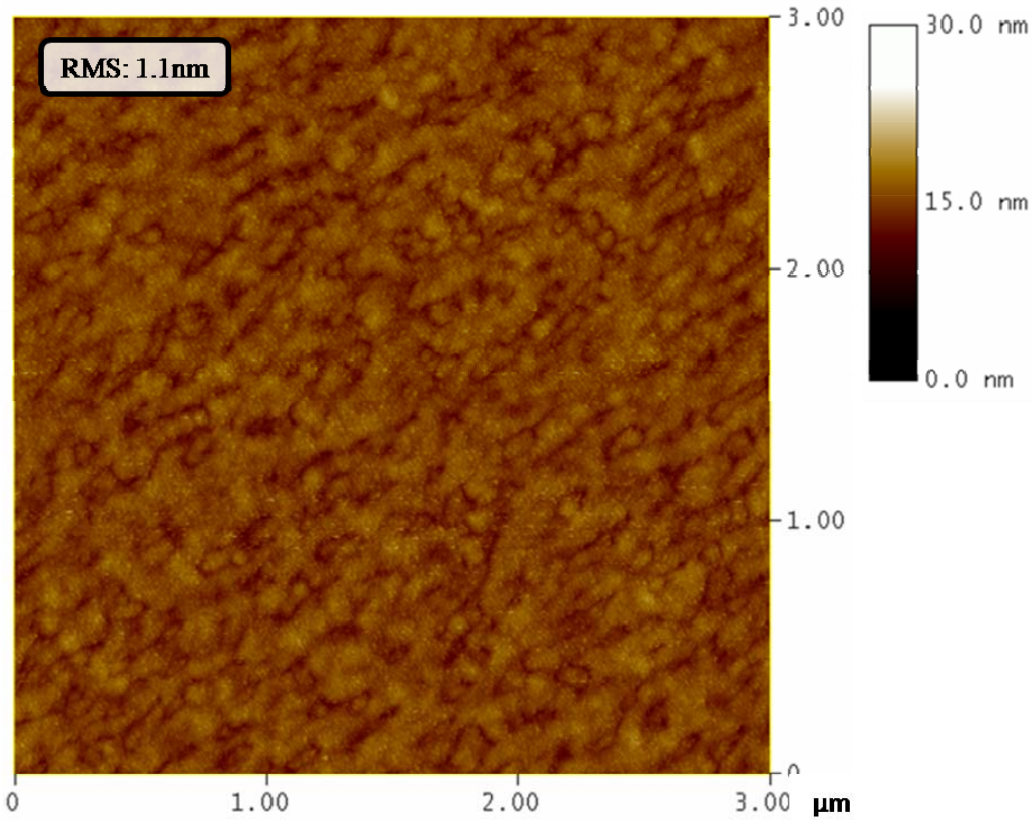


圖 4-21 基板溫度 500°C，#20 號試片的 AFM 影像，RMS 為 1.1nm。

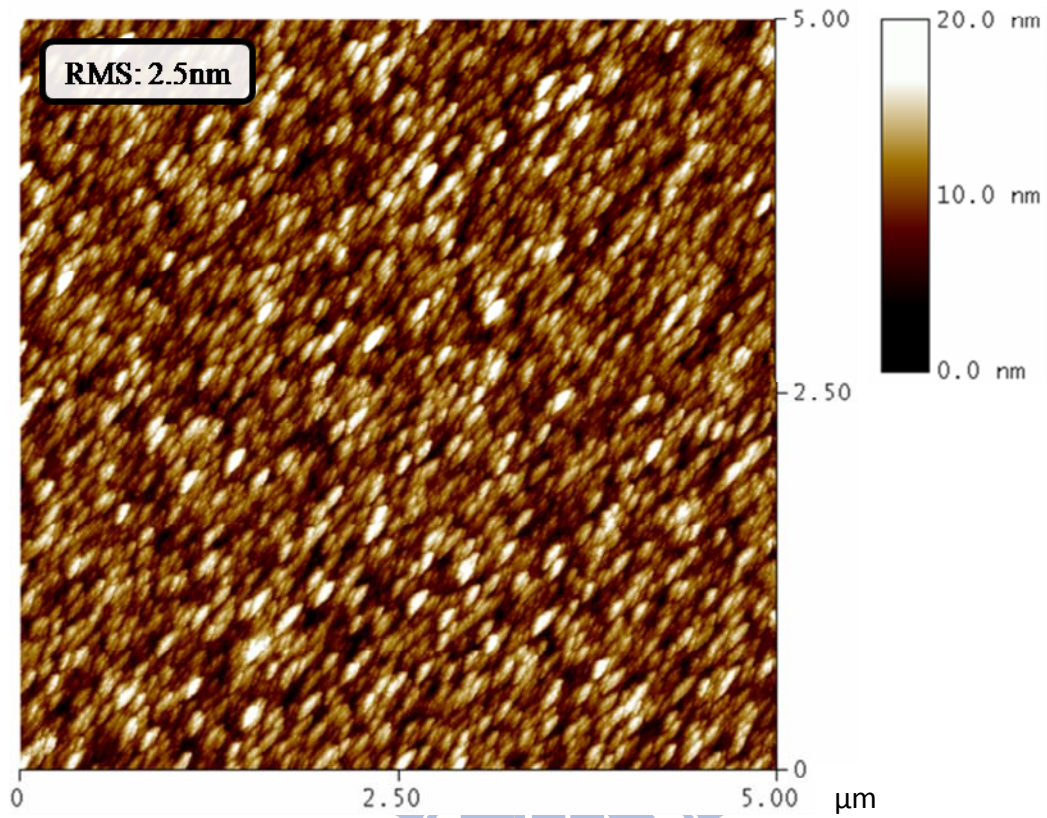


圖 4-22 基板溫度 700°C，#23 號試片的 AFM 影像。

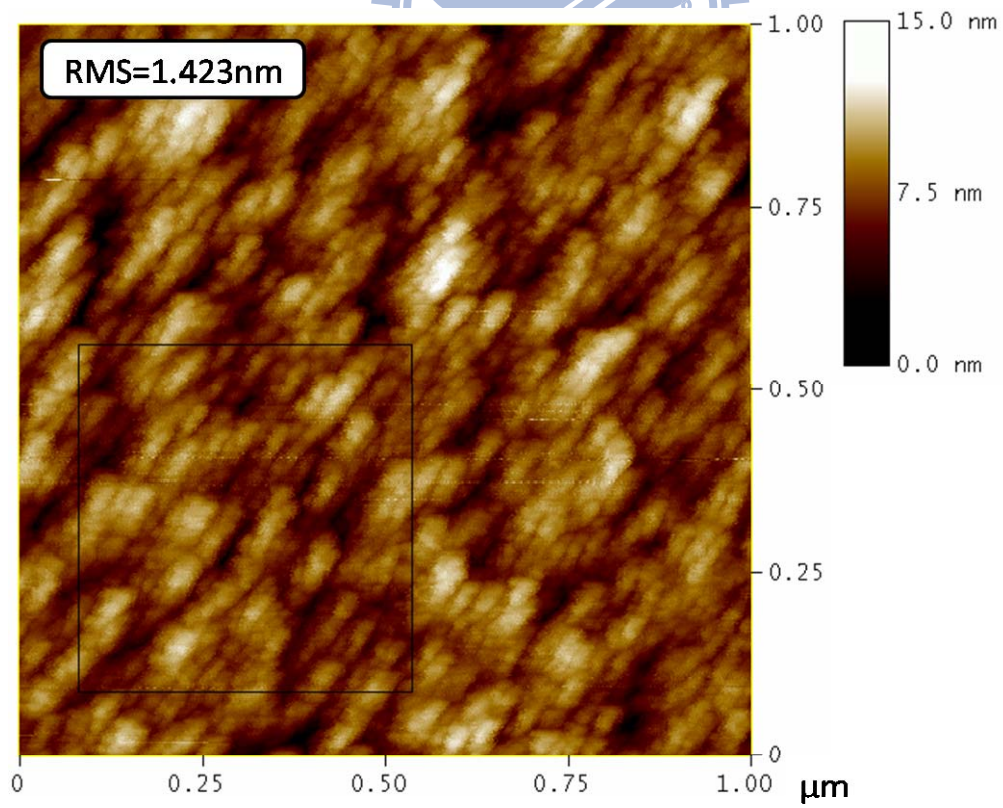


圖 4-23 基板溫度 600°C，#24 號試片的 AFM 影像。

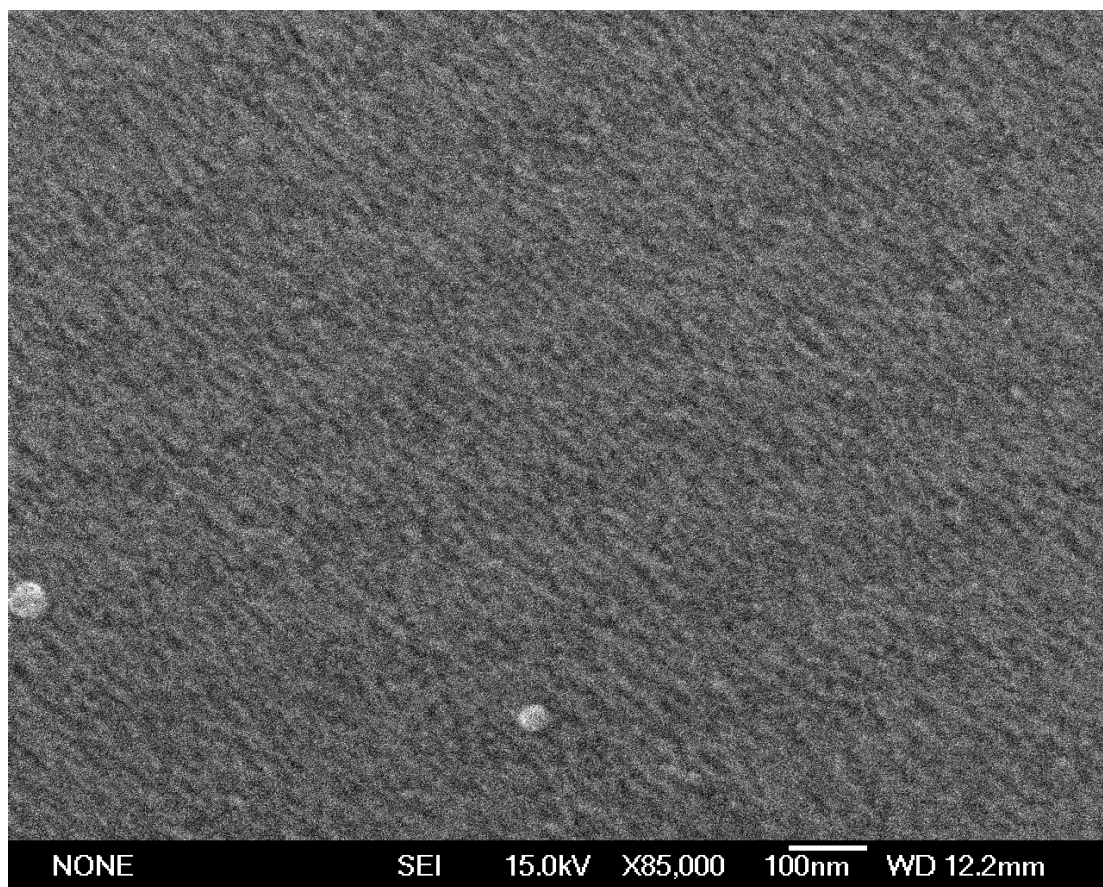


圖 4-24 #41 號試片(不通氧)的 SEM 影像。

4-4 AZO磊晶薄膜表面形貌之討論

在前面的討論中，在SEM及AFM中都觀察到了長條狀排列的表面形貌，由於其排列的規則性與週期性，我們希望能了解長條狀排列晶粒的成因與其特性。在700°C以上的基板溫度下，包括#23、#30、#36都能發現明顯週期性長條狀的形貌，由SEM計算的平均寬度約為25nm，如圖4-18、圖4-19。我們可以透過AFM橫截面的影像，計算長條狀的平均寬度亦接近25nm，長條狀的平均長度則約為220nm，長寬比接近10:1。接著我們可以觀察相同700°C成長但頻率放慢為2Hz的#30號試片(圖4-26)，其同樣具有週期性長條狀的排列，但在長條的長軸方向延伸較#23、#36試片為短。由此現象，我們推測長條狀的排列是漸漸沿長條狀的長軸方向延伸並接合，而形成如#23號與#36號試片的形貌。由a面(11 $\bar{2}$ 0)的AZO結構與r-sapphire的表面原子結構，可以計算a-plane的AZO與r-sapphire的晶格匹配情形圖4-27、圖4-28，其在c軸氧化鋅方向為1.53%，而在m軸氧化鋅方向上為18.3%，因此在過去文獻中，多認為長條狀的長軸方向即為氧化鋅的c軸方向，因為晶格匹配程度較m軸明顯好，成長方向也會沿著c軸晶格較為匹配的方向成長。本實驗為確認此方向關係，因此沿著長軸的方向研磨製作TEM的橫截面(cross section)試片。沿著長軸方向觀察到的TEM的繞射點如圖4-29所示，此結果與預期正好相反，若如預期長軸為c軸方向，觀察到的繞射圖應為六邊形。但卻出現了長方形，經過繞射點的分析，並標示繞射點所代表的平面，可知道沿著長軸方向其實是AZO的m軸(1 $\bar{1}$ 00)方向。同時可由AZO與sapphire的繞射點方位關係可以了解其兩者的方向關係為： $[\bar{1}100]_{\text{AZO}} \parallel [11\bar{2}0]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ， $(11\bar{2}0)_{\text{AZO}} \parallel (1\bar{1}02)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ， $(0001)_{\text{AZO}} \parallel (\bar{1}101)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 。圖4-30為兩者的立體方向關係示意圖。根據[72]對r-sapphire的階梯狀結構的研究，階梯狀的階梯方向為 $[11\bar{2}0]$ ，如圖4-31，而由前述的方向關係： $[\bar{1}100]_{\text{AZO}} \parallel [11\bar{2}0]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ，長條狀的長軸會平行r-sapphire的 $[11\bar{2}0]$ ，因此可推測長

條狀的生長為垂直基板階梯面的方向。

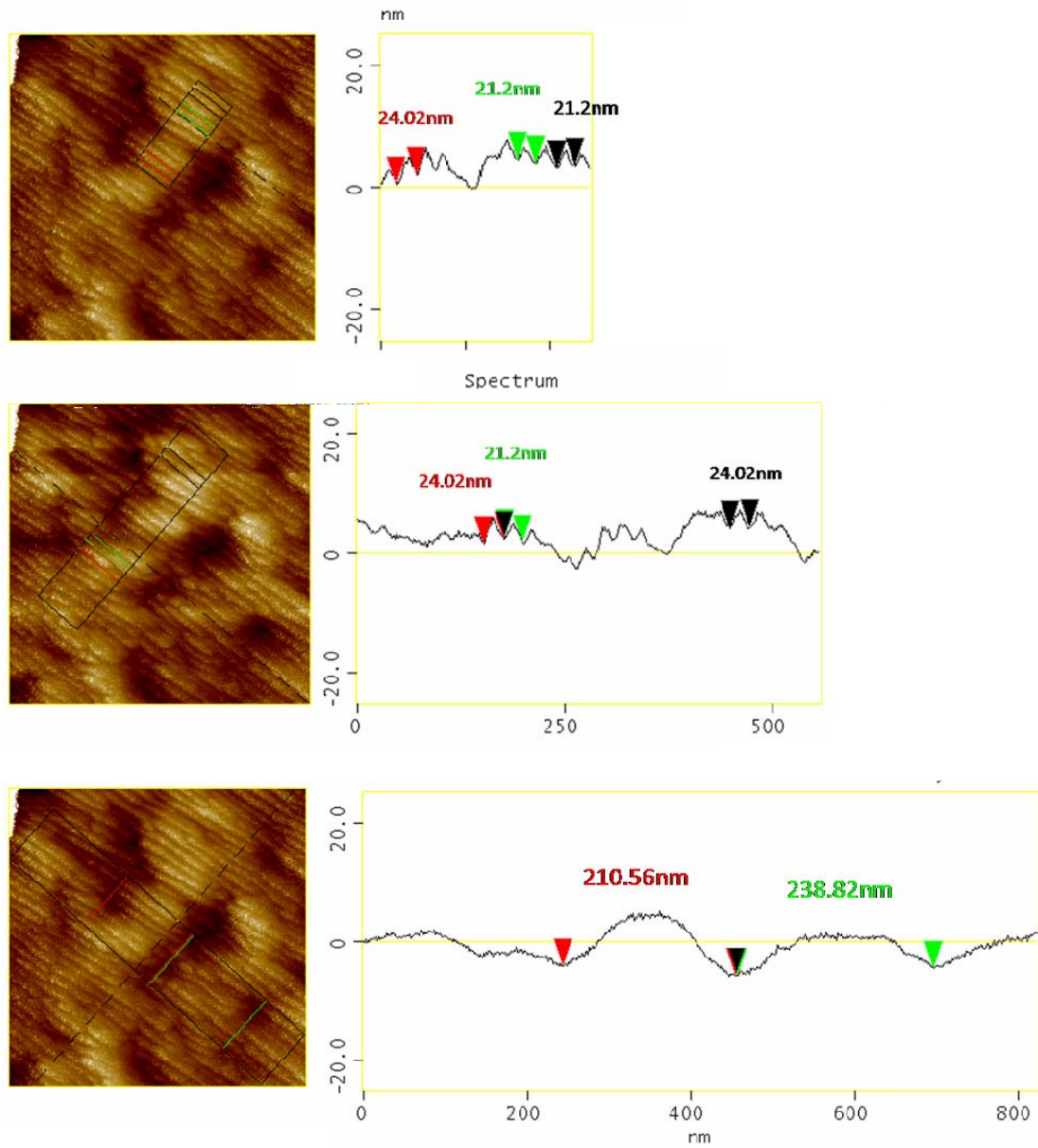


圖 4-25 #36 號試片 AFM 橫切面影像，條狀寬度與長度分析。

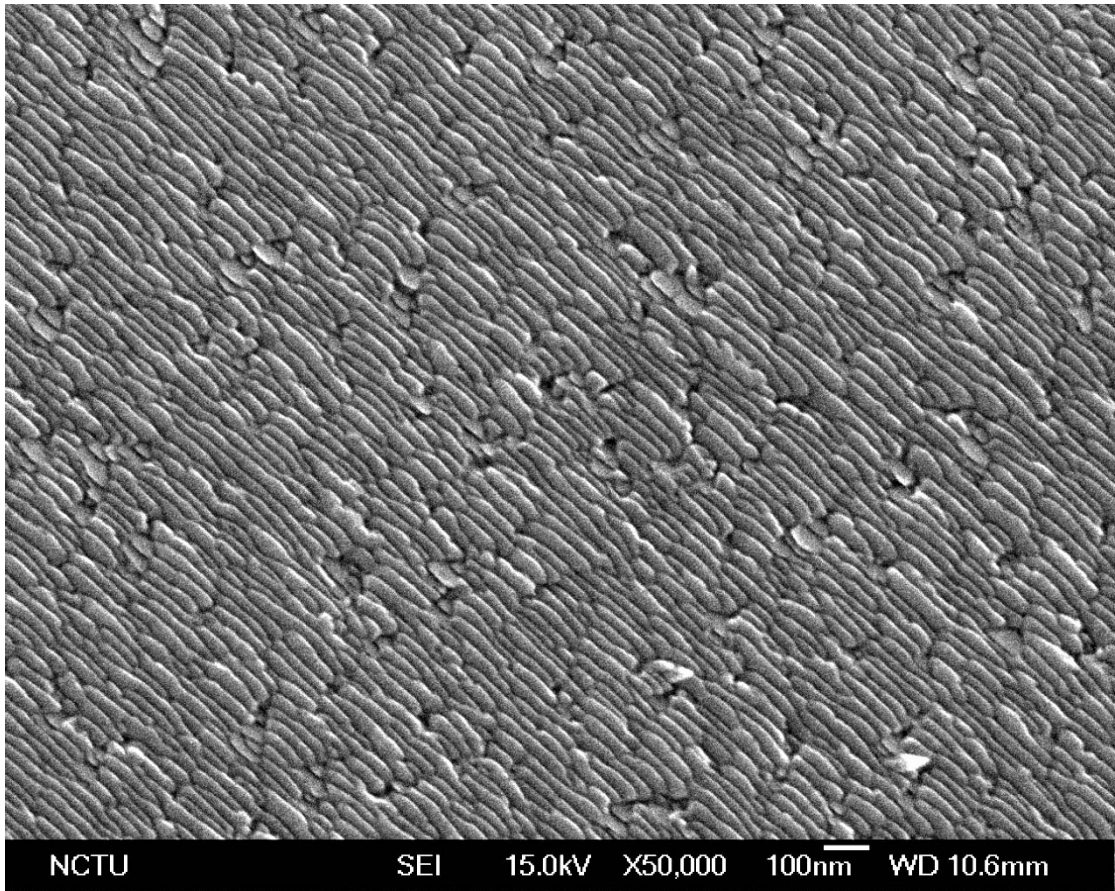


圖 4-26 #30 號試片的 SEM 影像。

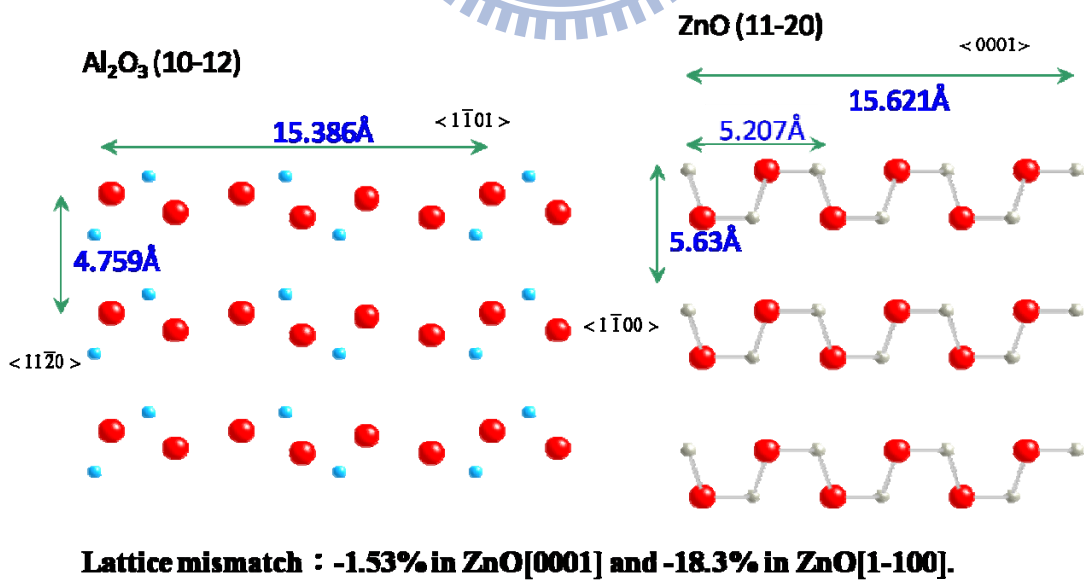


圖 4-27 a 面氧化鋅與 r-sapphire 晶格匹配關係之俯視示意圖。

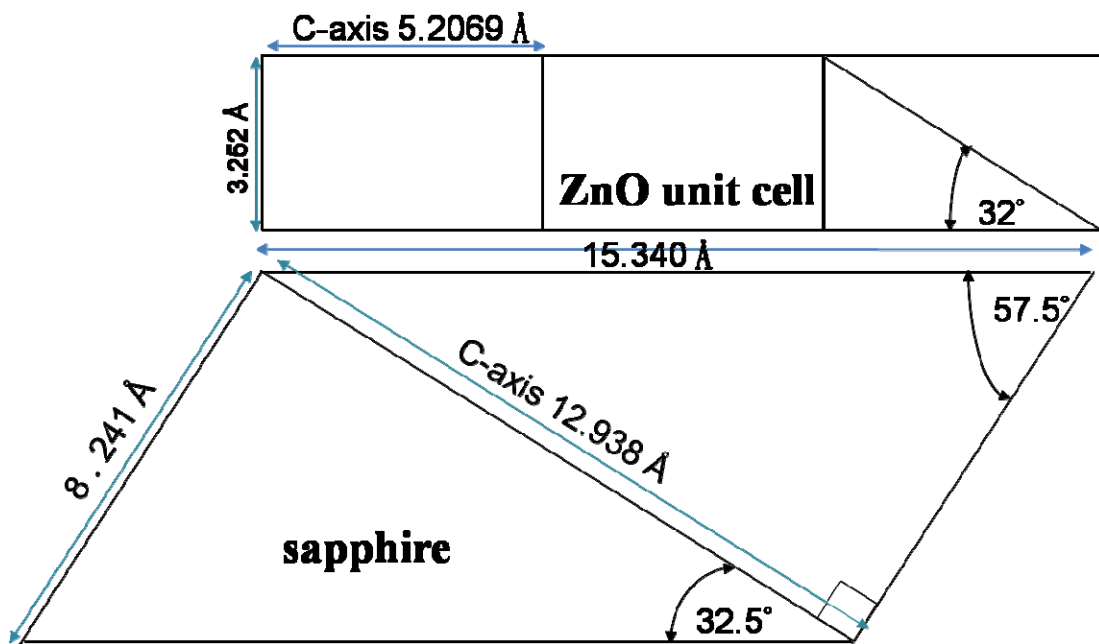


圖 4-28 a 面氧化鋅與 r-sapphire 晶格匹配關係之側視示意圖。

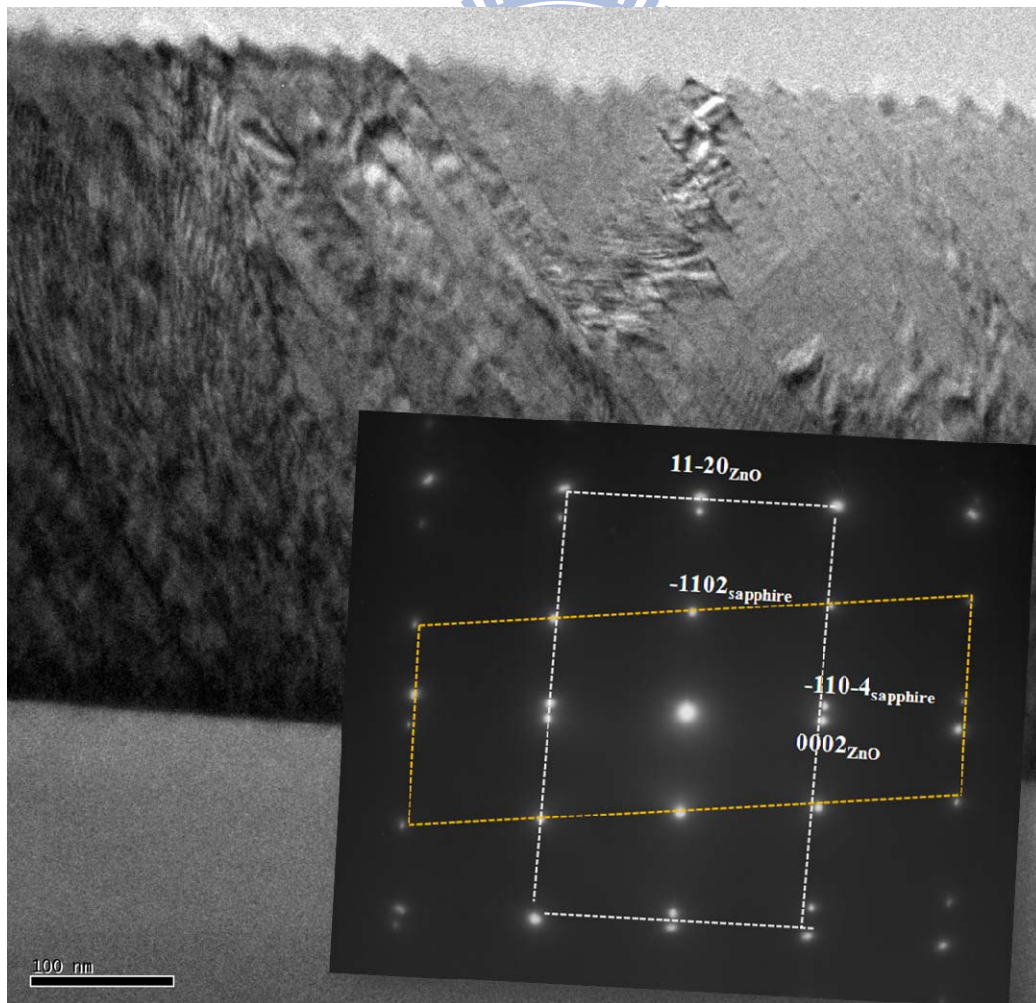


圖 4-29 #36 號試片的 TEM 影像與繞射點。

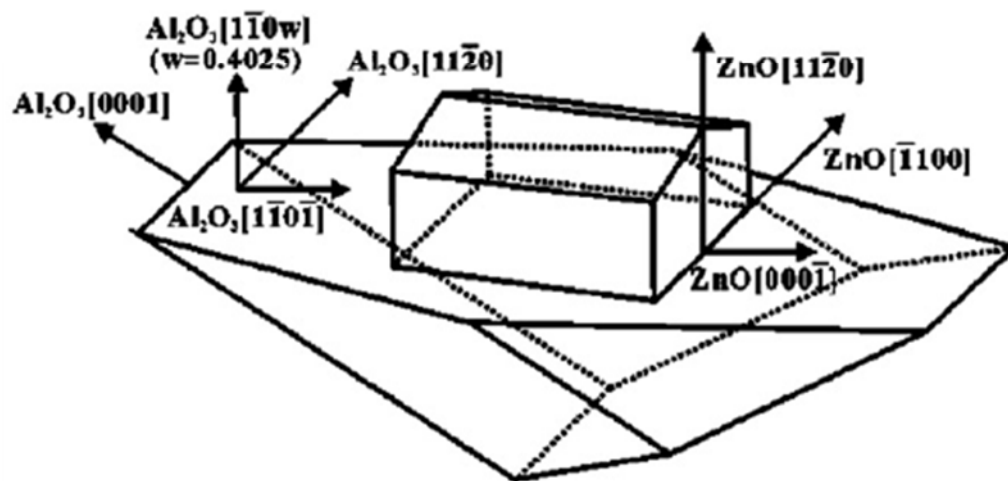


圖 4-30 a 面氧化鋅與 r-sapphire 的磊晶方向關係[63]。

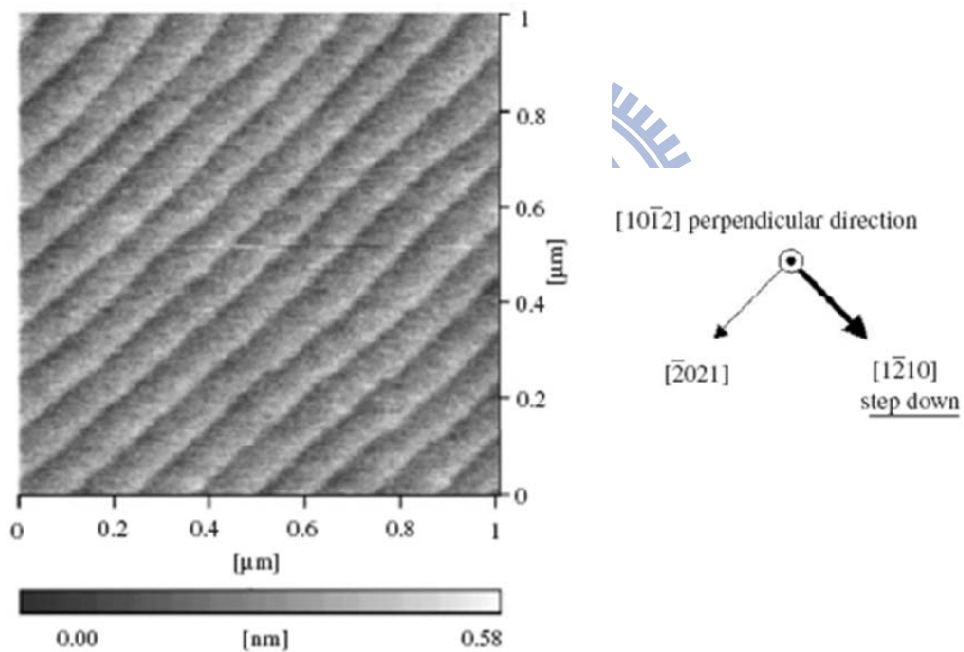


圖 4-31 基板階梯狀示意圖[76]。

4-5 AZO磊晶薄膜結構分析

在 4-4 節中，可以看到#23 號試片與#36 號試片表面規則且週期性的條狀排列，經由SEM的影像，計算出每個條狀的寬度約為 25nm，同樣可以透過AFM的影像看到如此週期性的排列，條狀的寬度與SEM下觀察到是一致的。沿著條狀平行方向研磨製作的TEM試片，經由觀察其繞射圖形得知長條狀為m軸 $[1\bar{1}00]$ 的方向，而在此zone axis下拍攝到的TEM明視野與暗視野影像如圖 4- 32所示。首先注意到薄膜表面處，可觀察到鋸齒狀的形貌，同樣也呈現了週期性的排列，每個鋸齒的寬度也接近 25nm，再次可對應至SEM與AFM的觀察，也更確定TEM的研磨方向確實為平行長軸的方向。鋸齒狀尖峰至谷底的垂直距離，由AFM影像與TEM橫切面影像皆在 10-15nm之間。相同的情況也在#23 號試片的TEM影像中發現，如圖 4- 33。#23 號與#36 號試片皆為在基板溫度 700°C，其他成長條件皆相同，但#36 號試片的成長時間為一個小時，而#23 號試片則為 30 分鐘。此外為了確定薄膜為AZO $[11\bar{2}0]$ 方向的磊晶，我們再次使用XRD θ -2 θ 的分析，結果分別如圖 4- 34與圖 4- 35所示，可發現除了r-sapphire與 $(11\bar{2}0)$ AZO的訊號外並沒有出現其他結晶方向。回到#36 號試片的TEM影像中，在低倍率時從表面的屋頂狀形貌往下至界面的方向看，會發現每個鋸齒狀的形貌下都呈現傾斜的排列，而每個傾斜的排列其斜率皆非常接近，跟界面夾 58°角，跟 $(11\bar{2}4)$ 面平行，方向根據計算為 $[22\bar{4}3]$ 。若順著傾斜的方向朝界面看，發現在接近界面處其實是從垂直界面漸漸轉向形成傾斜的情況，如圖 4- 36與圖 4- 37。垂直轉成傾斜處約位於薄膜厚度為 20nm時，相交處呈現漸漸彎曲的形狀直至傾斜達到 58°後就維持相同的斜率往上延伸。從界面到傾斜狀條紋的交界處一直到薄膜表面的TEM影像如圖 4- 38、圖 4- 39中所示。這樣的形貌在過去a面的氧化鋅磊晶薄膜中並沒有發現，如Jae Wook Lee等人的論文中，相同由m軸為zone axis的影像並沒有出現條狀傾斜的形貌 [78]。

另一方面，由於沿c軸方向成長的晶格不匹配程度較低，過去的研究也顯示在x-ray平行c軸方向的rocking curve，半高寬較窄，代表在c軸方向的結晶品質較佳。但在本實驗中條狀方向的排列為m軸，也代表了成長方向可能為沿著m軸方向，在c軸方向的rocking curve半高寬是否仍會較低。因此本實驗將明顯產生條狀排列的#23、#36 號試片先作XRD的phi方向掃描。首先我們觀察成長時間為 30 分鐘的#23 號試片，在 360°的phi掃描中，只發現兩根繞射峰，如圖 4- 40，證明了AZO 磊晶薄膜於r-sapphire上為單一方向(single domain)。然而在AZO薄膜兩根峰值分別為 41.65°與 222.15°間距為 180.5°，但sapphire基板上兩根峰值分別為 42.65°與 220.85°，間距為 178.2°較AZO來得小，此原因尚待研究。兩根繞射峰分別代表平行c軸的正負方向。所以可以根據phi掃描中的其中一根繞射峰作rocking curve，即可得到平行c軸方向的rocking curve半高寬，若再次旋轉 90°的phi角作rocking curve則可得到垂直c軸也就是平行m軸方向的半高寬。沿著c軸方向的半高寬為 1.301°，而垂直c軸則為 1.455°，如圖 4- 41。這與文獻及理論均吻合，代表即使薄膜條狀的成長方向為m軸方向，但由於在c方向的晶格較為匹配，所以在c軸方向與基板的接合搭配關係仍然較好。

然而當成長時間增加為 1 小時，#36 號試片phi方向掃描同樣為兩根峰值，但垂直與平行c軸的rocking curve則有所改變。在#36 號試片中，其平行c軸方向的半高寬增加為 2.551°，垂直c軸方向半高寬為 1.478°，如圖 4- 43。由於#36 號試片與#23 號試片的成長條件相同，在TEM的影像及繞射圖中也相同。如此的改變可以歸納為厚度造成的影響。為了確定厚度對結晶品質所造成的影響，本實驗使用TEM影像中的光圈，分別由界面處圈至薄膜表面，發現繞射圖形產生了順時針的旋轉，代表厚度愈厚的區域結晶方向的偏折愈多，如圖 4- 44所示。

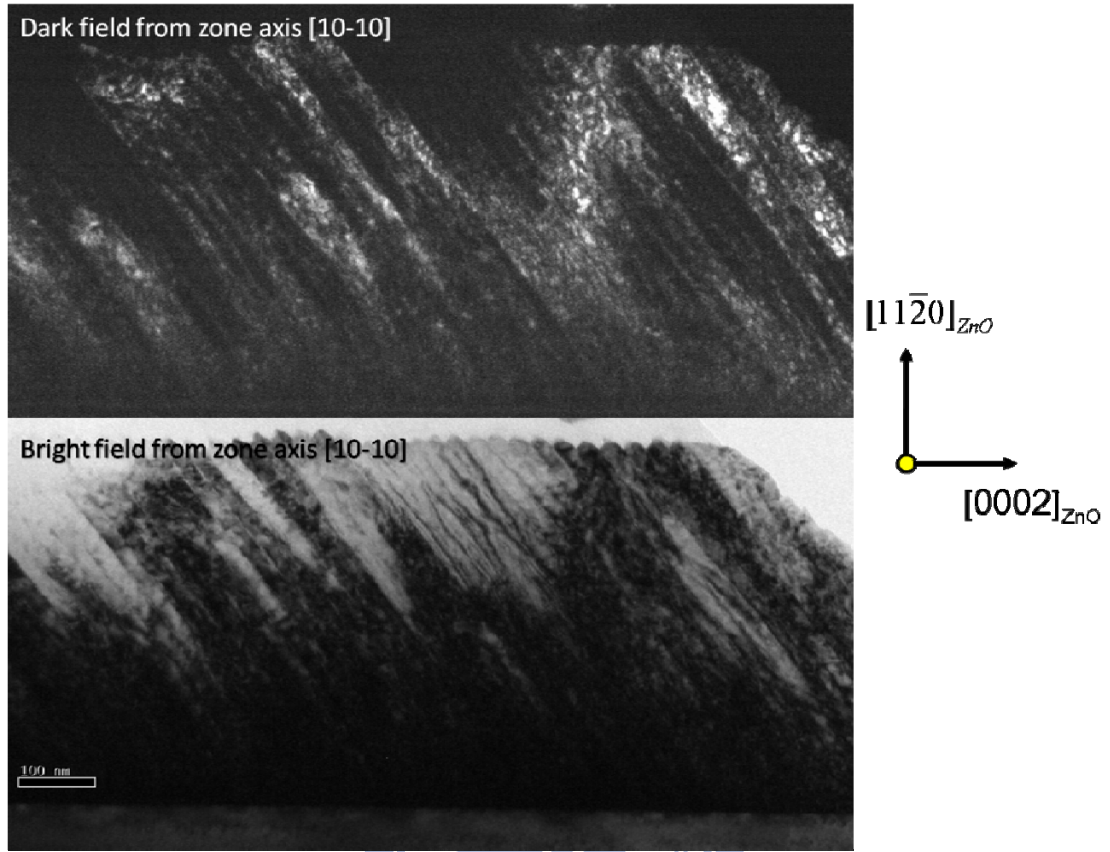


圖 4-32 #36 號試片的 TEM 明視野與暗視野。

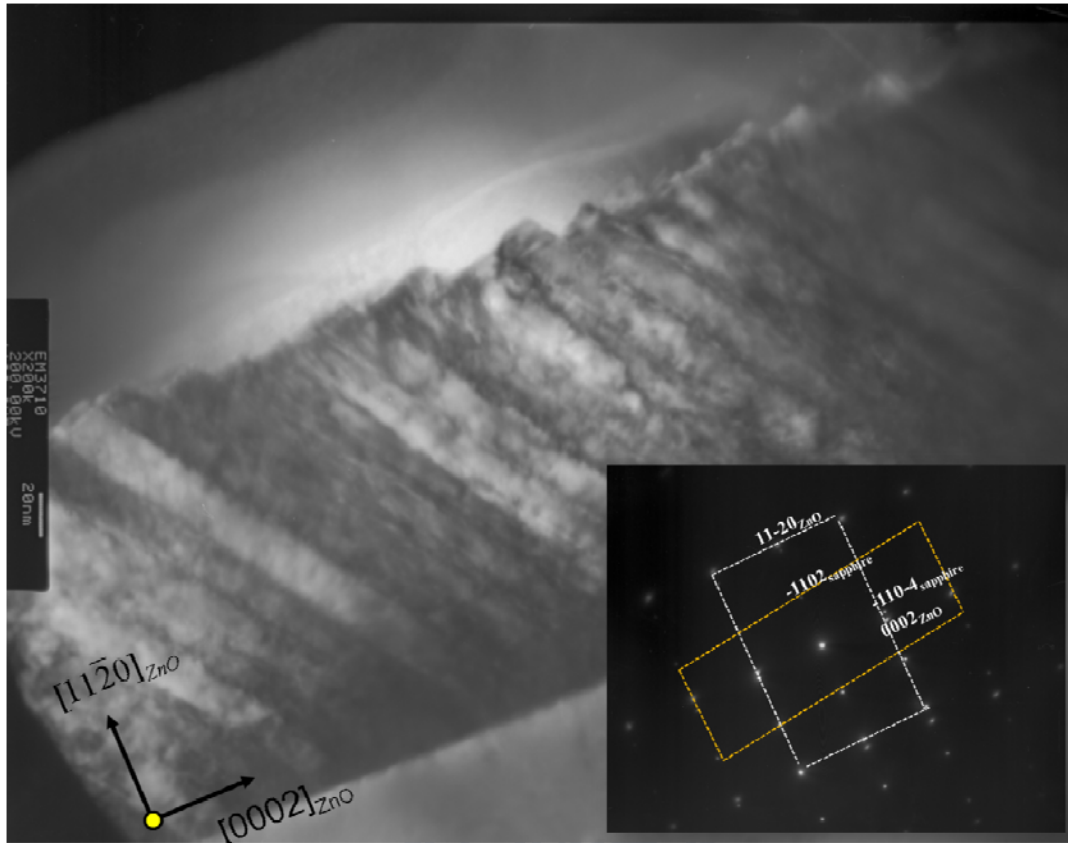


圖 4-33 #23 號試片的 TEM 影像與繞射點。

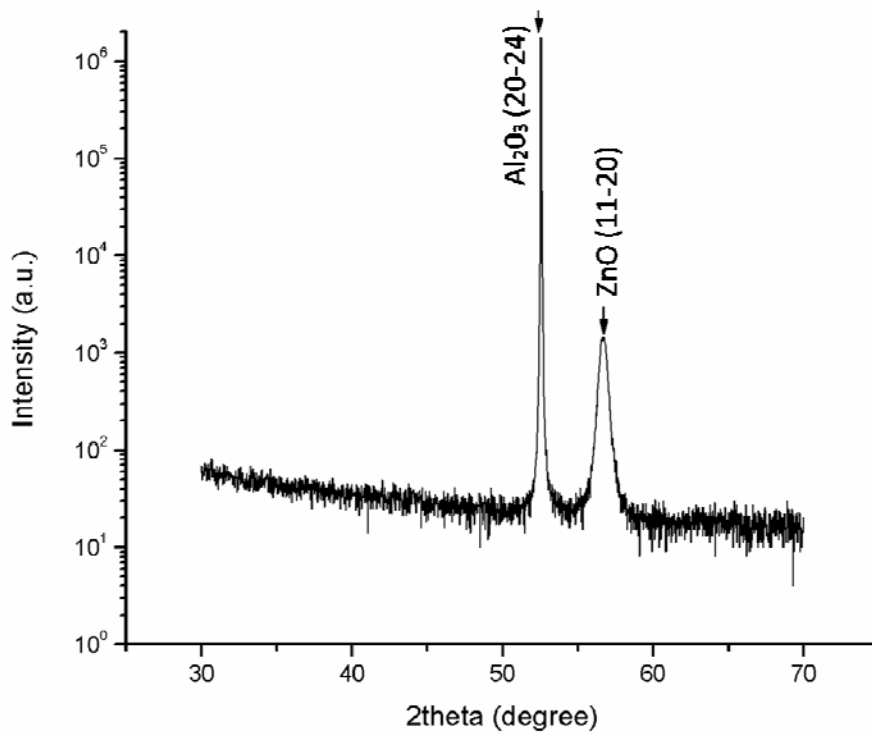


圖 4-34 #36 號試片的 XRD θ - 2θ 分析。

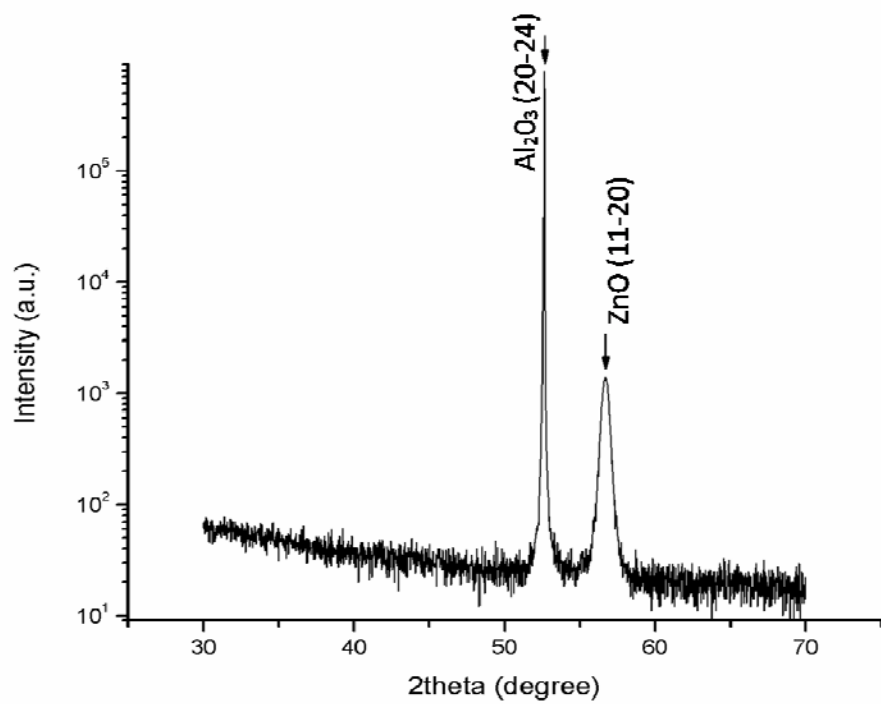


圖 4- 35 #23 號試片的 XRD θ -2 θ 分析。

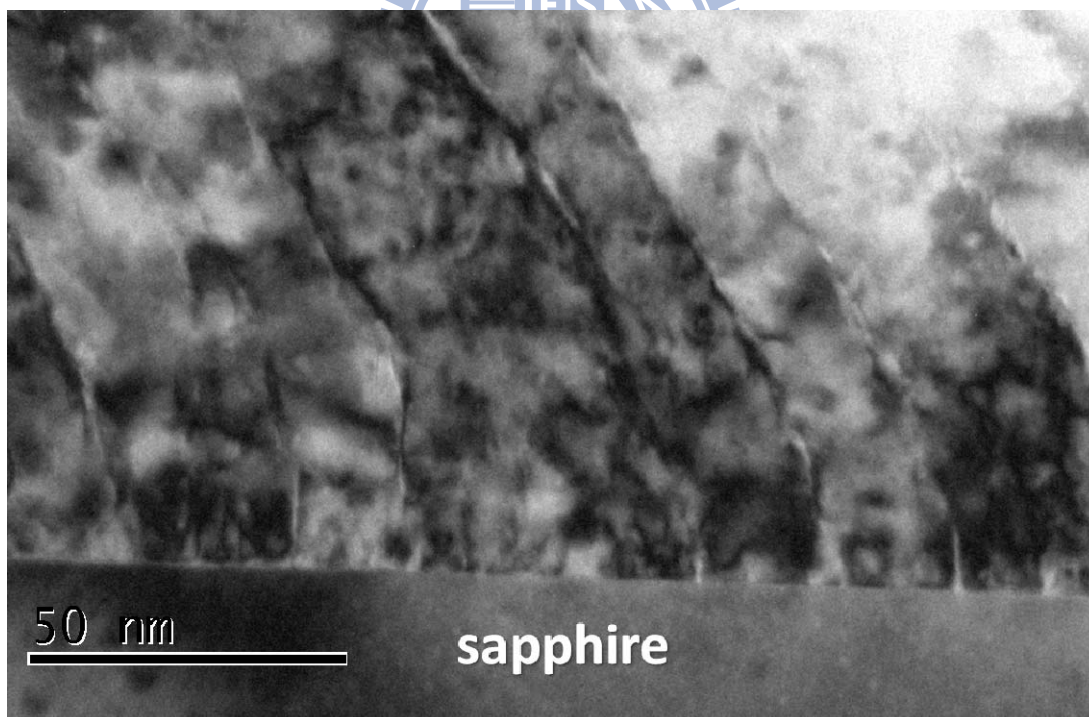


圖 4- 36 #36 號試片低倍率下界面的 TEM 影像。

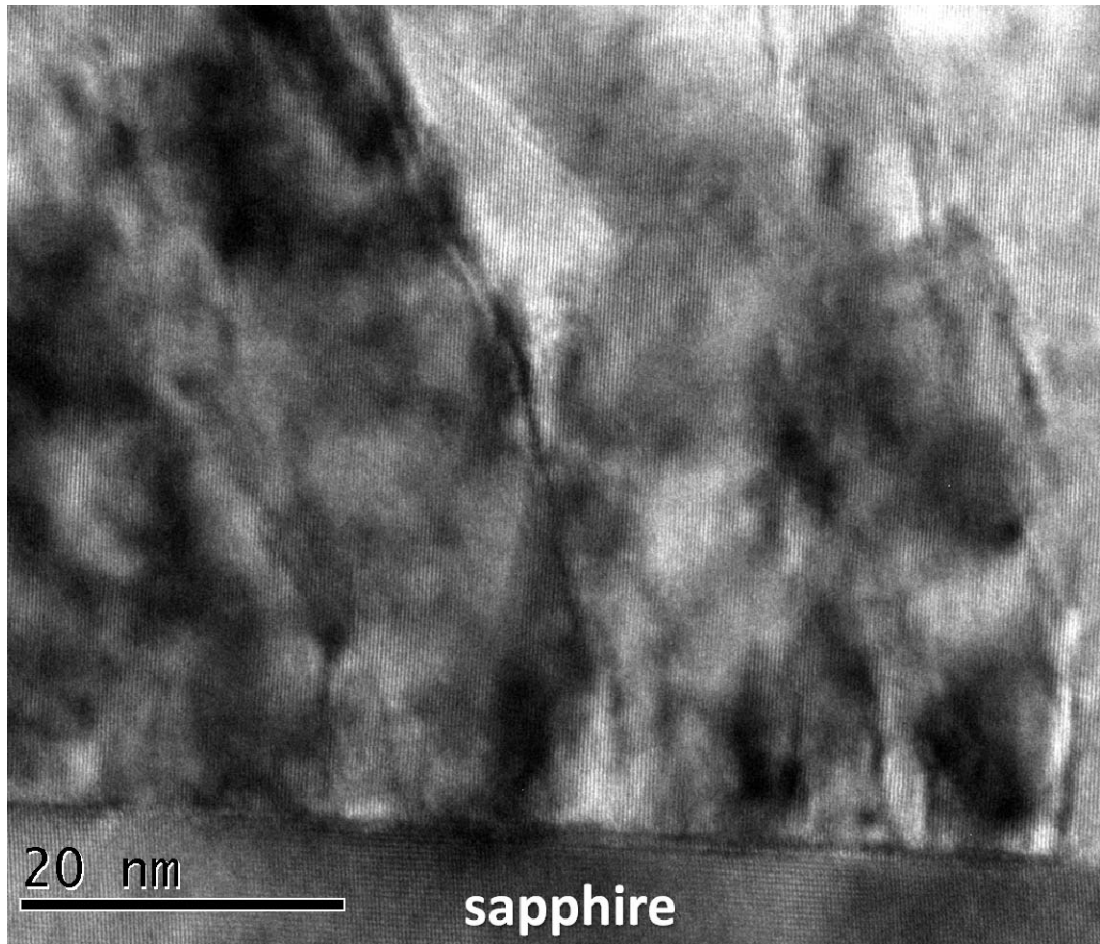


圖 4-37 #36 號試片較高倍率的界面 TEM 影像。

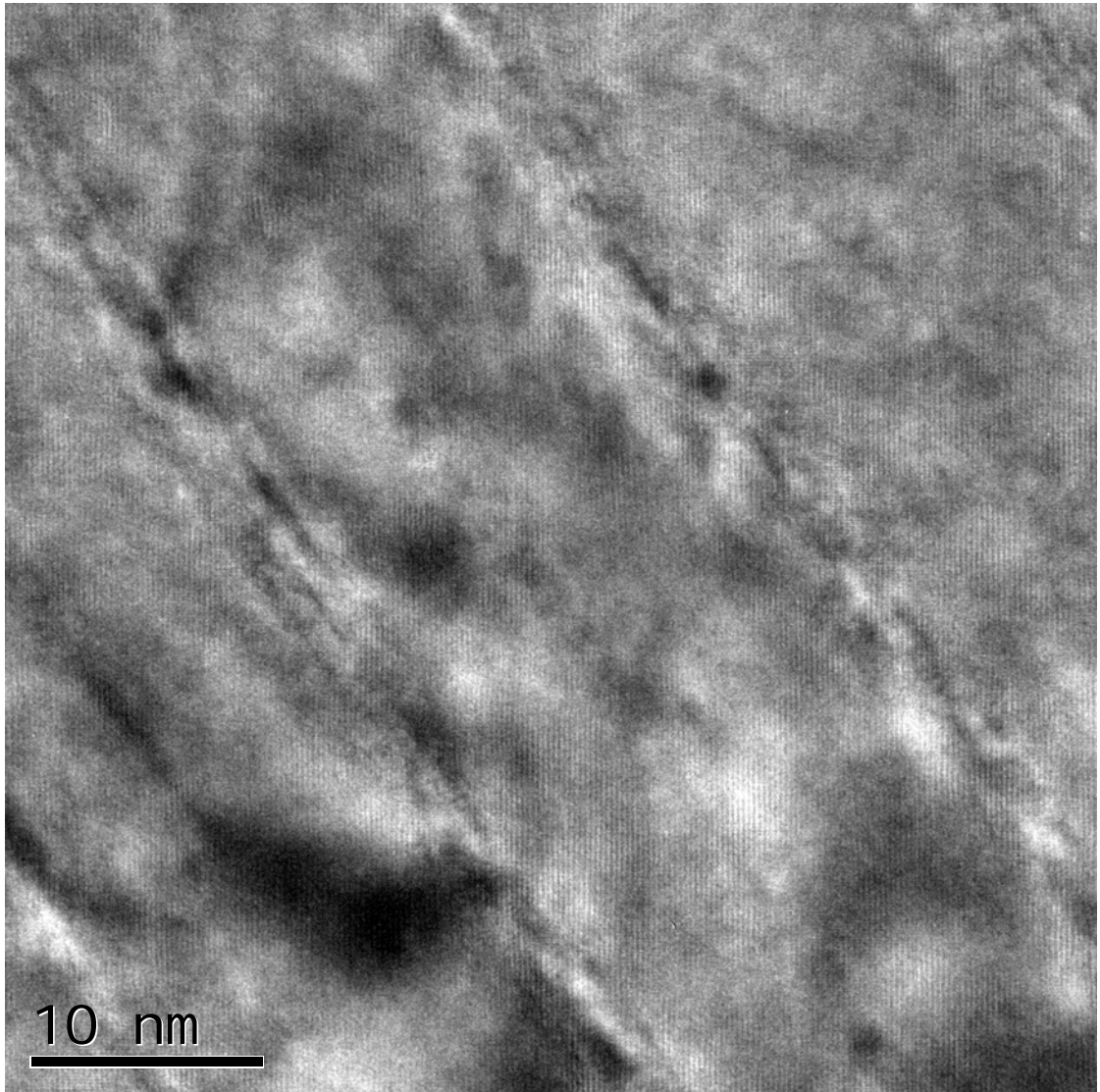


圖 4-38 #36 號試片斜線條紋的 TEM 影像。

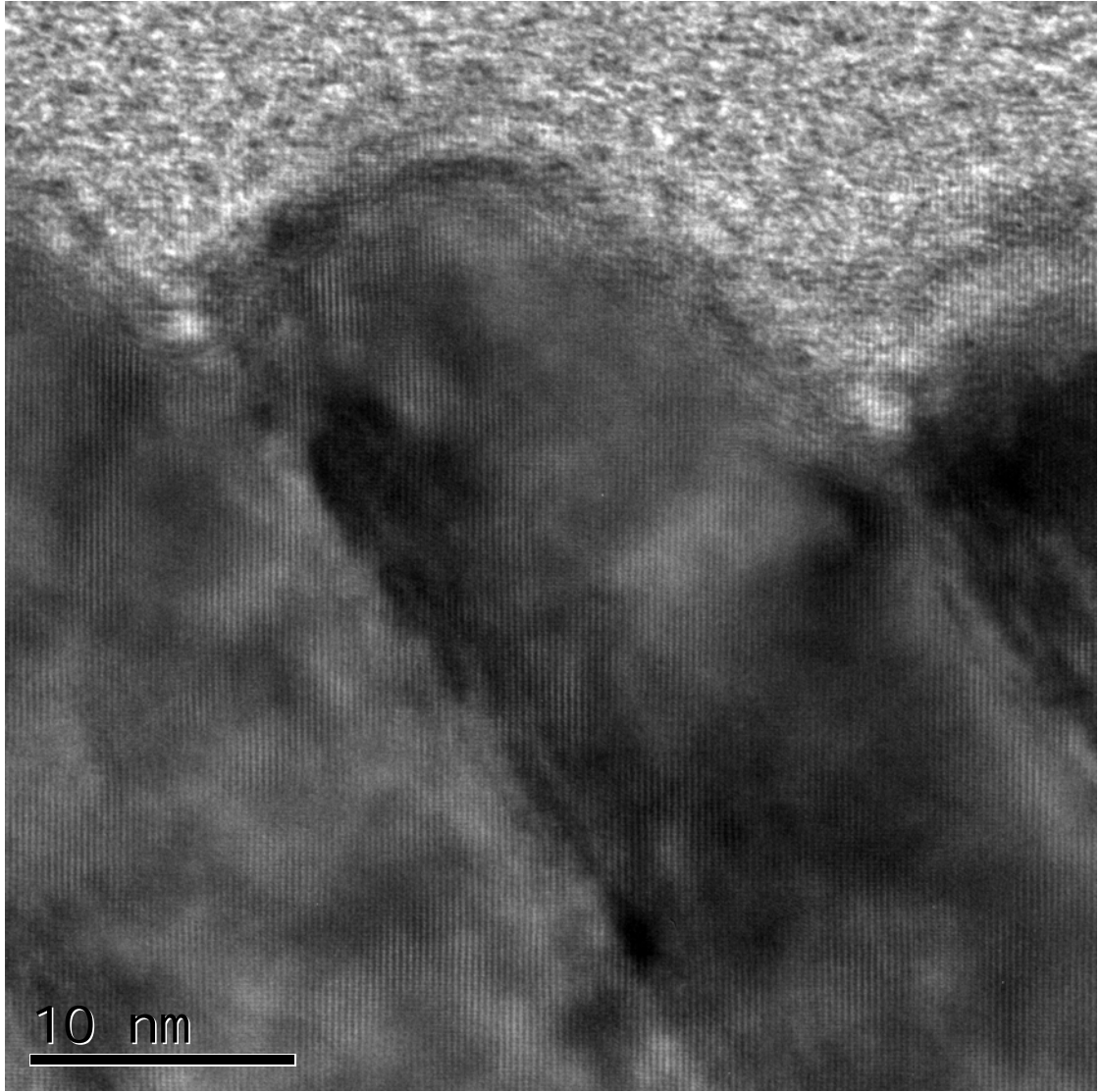


圖 4-39 #36 號試片鋸齒狀的 TEM 影像。

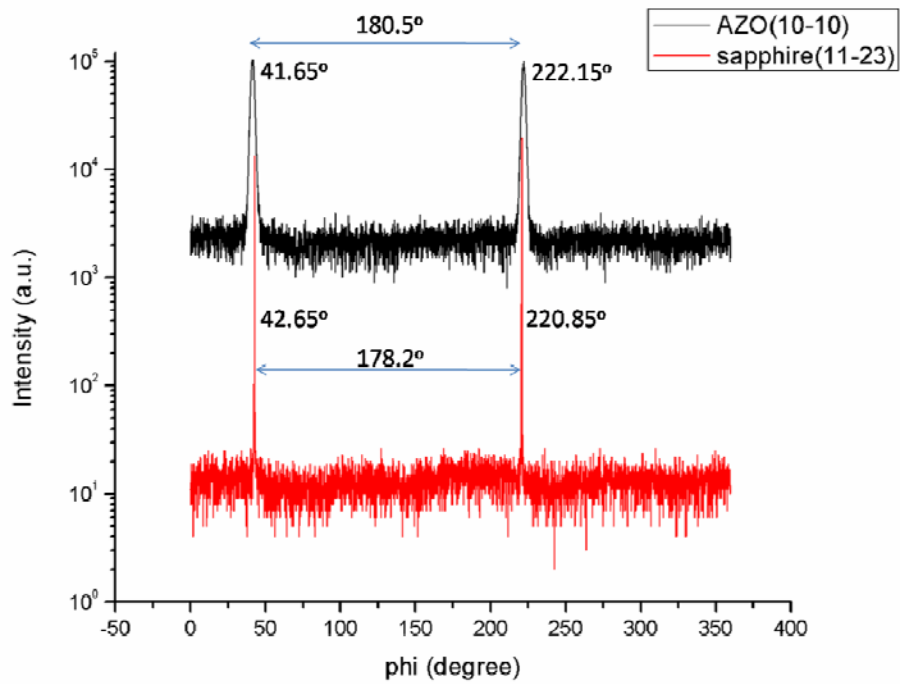


圖 4-40 #23 號試片(30 分鐘)的 phi-scan 分析。

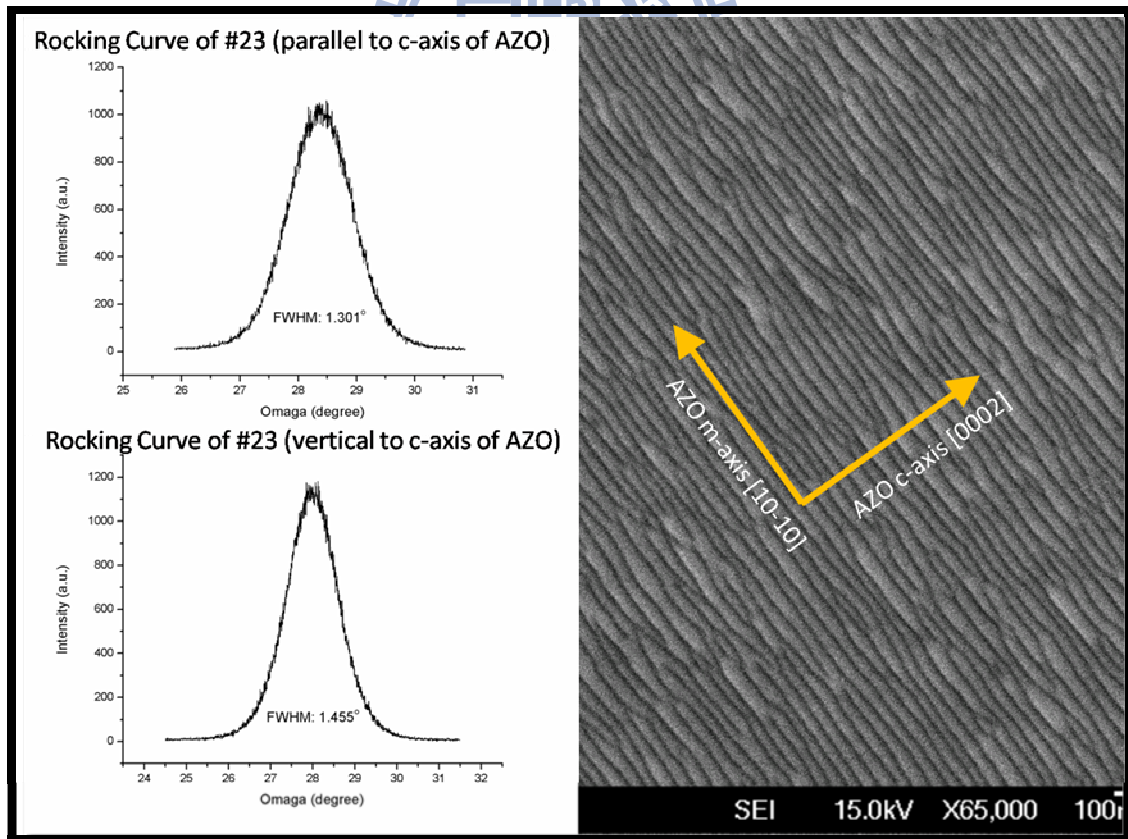


圖 4-41 #23 號試片(30 分鐘)，平行與垂直 c 軸的 rocking curves。

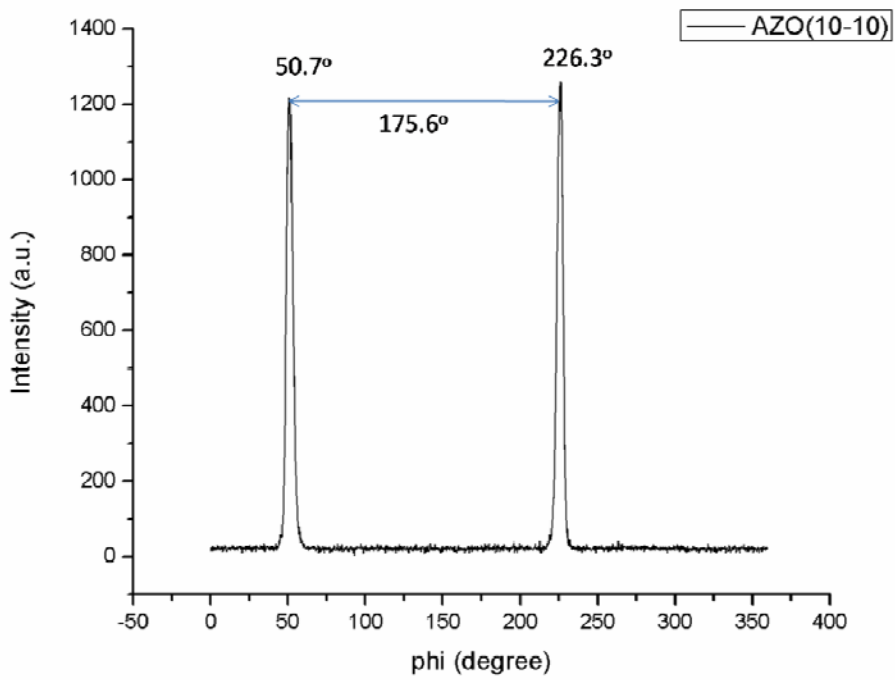


圖 4-42 #36 號試片 (60 分鐘) 的 phi-scan 分析。

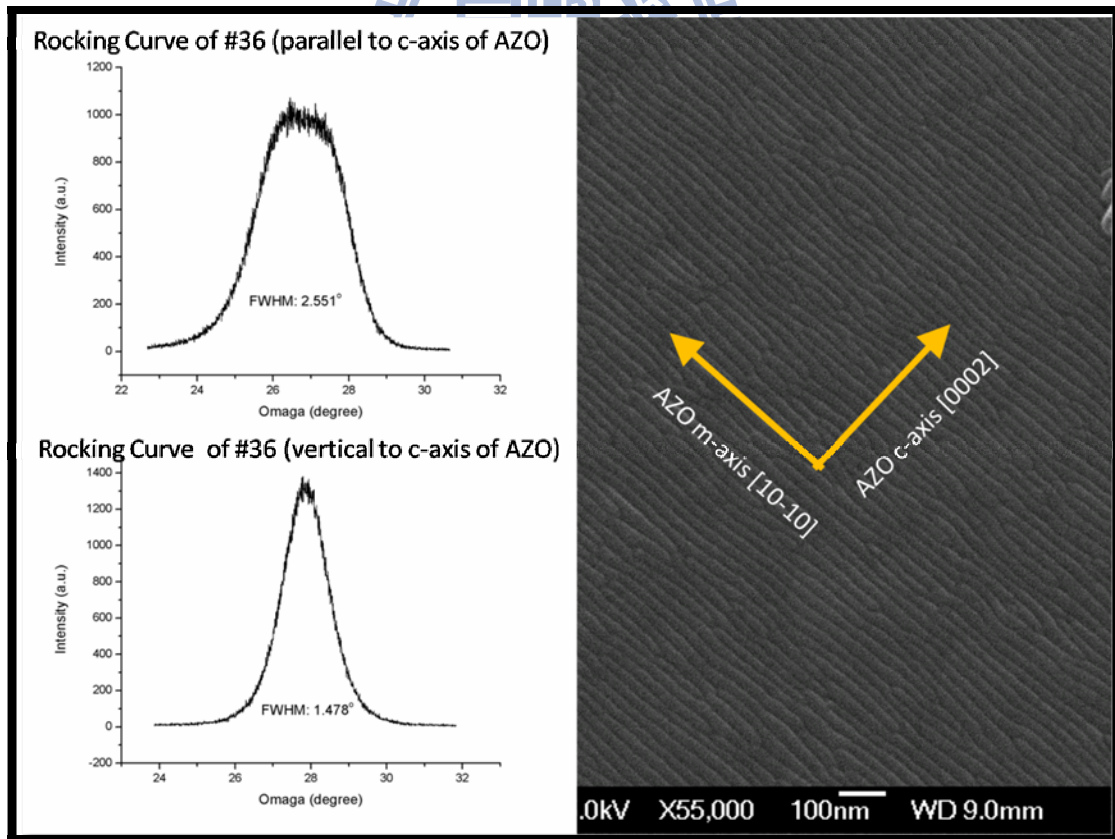
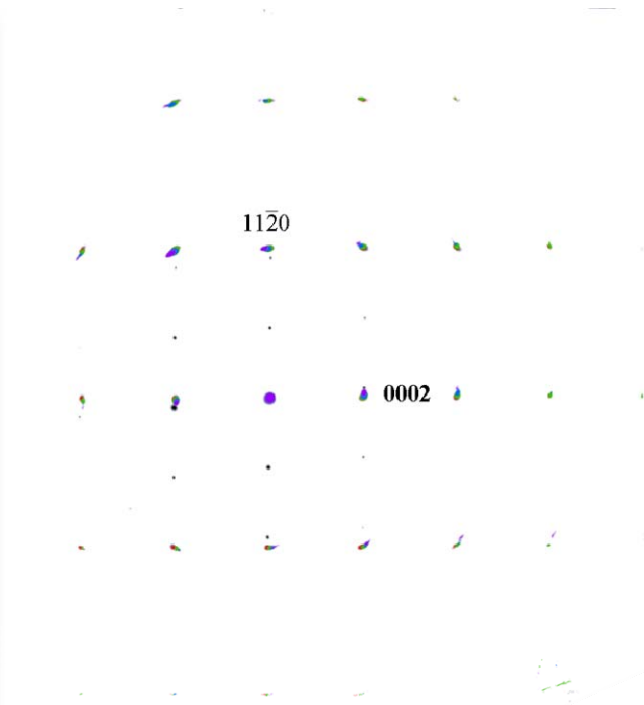
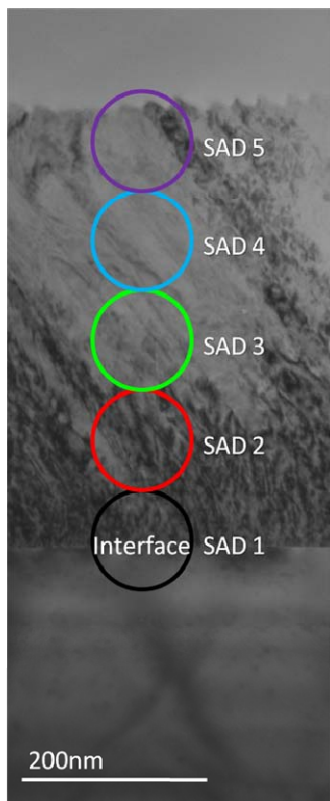


圖 4-43 #36 號試片 (60 分鐘)，平行與垂直 c 軸的 rocking curves。



From SAD1 to SAD5, the pattern screwed about 2.75°

圖 4-44 #36 號試片不同位置區的 SAD 傾斜(tilt) 2.75°



4-6 AZO磊晶薄膜微結構分析

此部分首先針對薄膜與基板界面由於晶格的不匹配所產生的差排Misfit dislocation，如圖 4- 45及圖 4- 46所示。r-sapphire在c軸方向與氧化鋅在c軸方向的晶格不匹配為-1.53%，在氧化鋅的m軸方向為-18.3%。為計算方便，此處我們先不考慮鋁的摻雜可能對氧化鋅晶格常數產生的變化。氧化鋅的晶格常數為 $a_0=0.32495\text{nm}$ ； $c_0=0.52069\text{nm}$ 。六方晶系平面間距的計算方式為：

$$d(hkl) = \frac{4}{3a^2}(h^2 + hk + k^2) + \frac{1}{c^2}l^2$$

因此平面間距 $d_{(0002)}=0.26035\text{nm}$ ，以 $d_{(0002)}$ 除以晶格不匹配 1.53%，可得到理論上misfit dislocation出現之間距為 17.0nm。由HRTEM的界面影像中，我們可以選擇 $\pm(\bar{1}\bar{1}20)_{\text{sapphire}}$ 、 $\pm(0002)_{\text{AZO}}$ 的繞射點作反傅利葉轉換，觀察界面產生的misfit dislocation，由多張的高解析界面影像中，發現在垂直條紋的下方均可以在sapphire上看到多一個平面(extra plane)，也就是misfit dislocation產生處。平均間隔約落在 20 至 25nm之間，較理論計算之值大，但前述的理論計算是根據純氧化鋅，尚未考慮鋁摻雜的影響；若將較小的Al離子納入考量， d_{0002} 將縮短而使得跟sapphire $\langle 1-101 \rangle$ 的lattice mismatch更小，造成misfit dislocation的間距增大。在傾斜線的交界處，也可以由HRTEM影像與反傅利葉轉換中看到較密集的差排出現，交界處的晶格排列也多半較為混亂，如圖 4- 45與圖 4- 46。再來，沿著斜線方向，在斜線的交界處可看到晶格的排列相當雜亂，許多差排也在此處出現，如圖 4- 47，斜線條紋兩邊所產生的對比也可能跟XRD phi scan結果中看到的晶格排列扭曲有關。此推測可由#36 號試片的phi-scan半高寬： 4.755° (參考圖 4- 40)，遠較#23 號的phi-scan半高寬： 2.72° (參考圖 4- 42)，為寬來驗證。

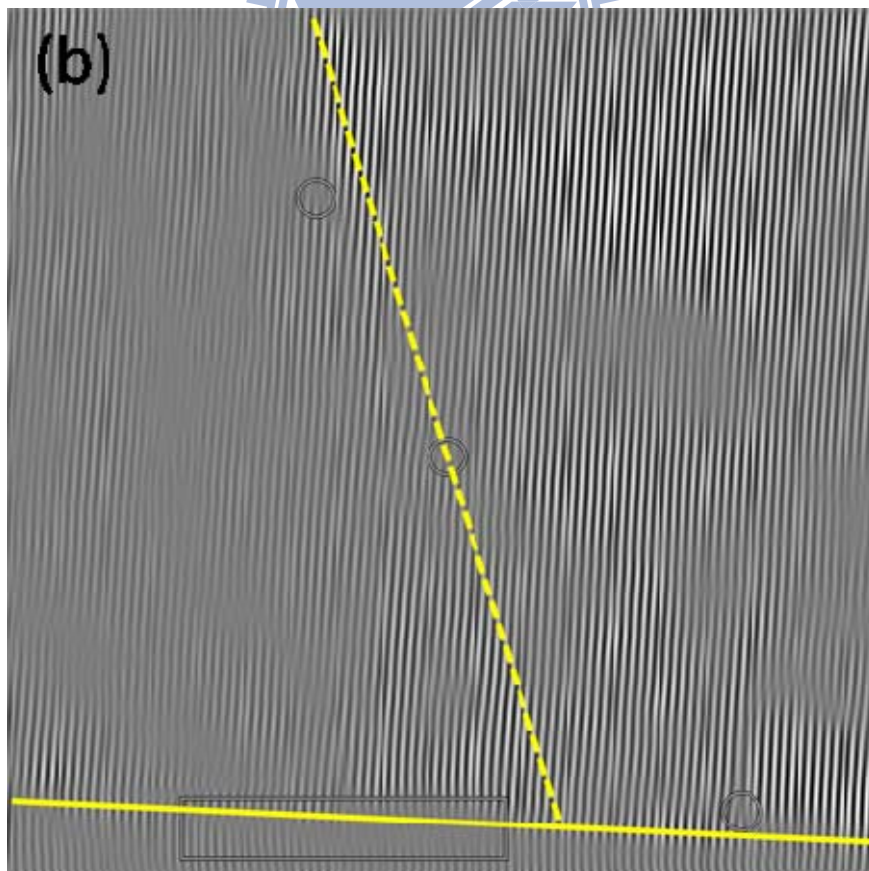
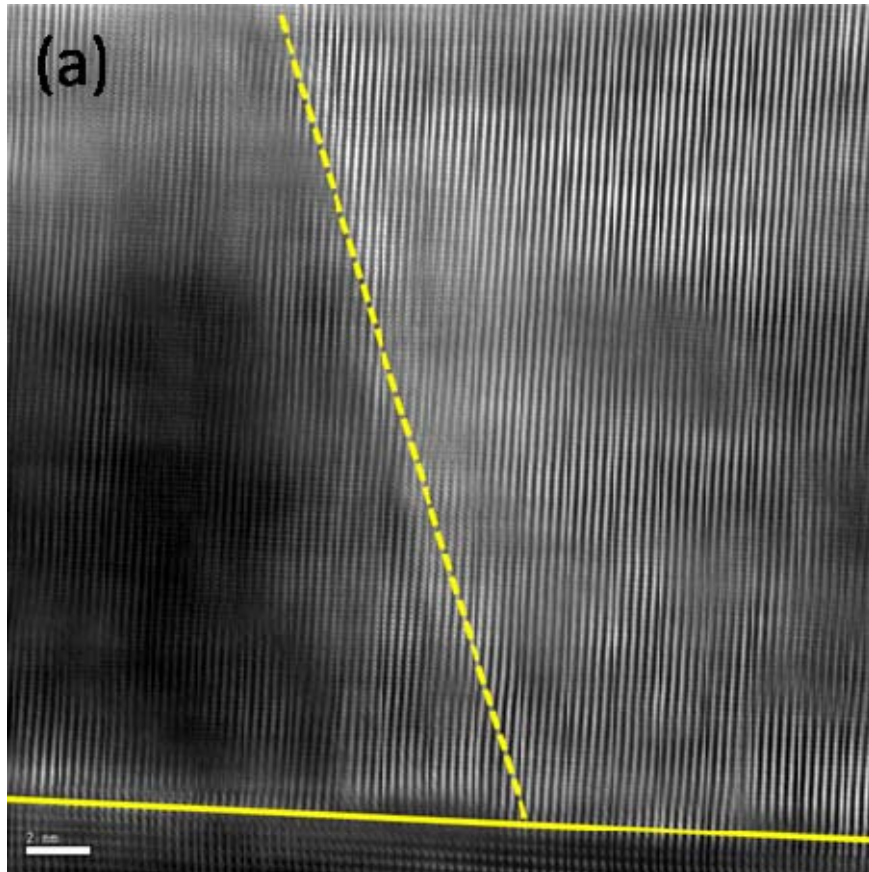


圖 4-45 #36 號試片界面之 HRTEM 影像與反傅利葉轉換。

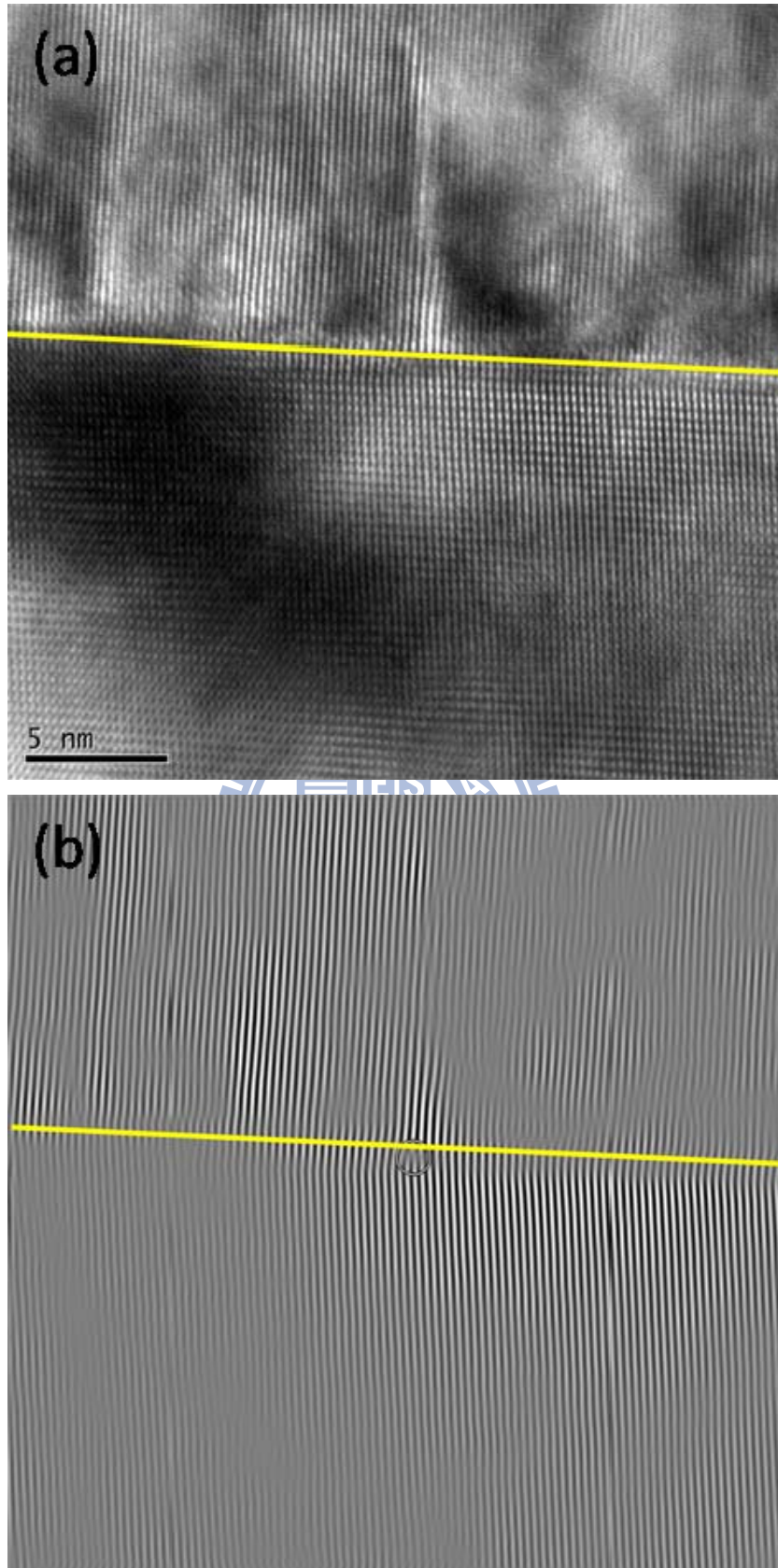


圖 4-46 #36 號試片界面之 HRTEM 影像與反傅利葉轉換。

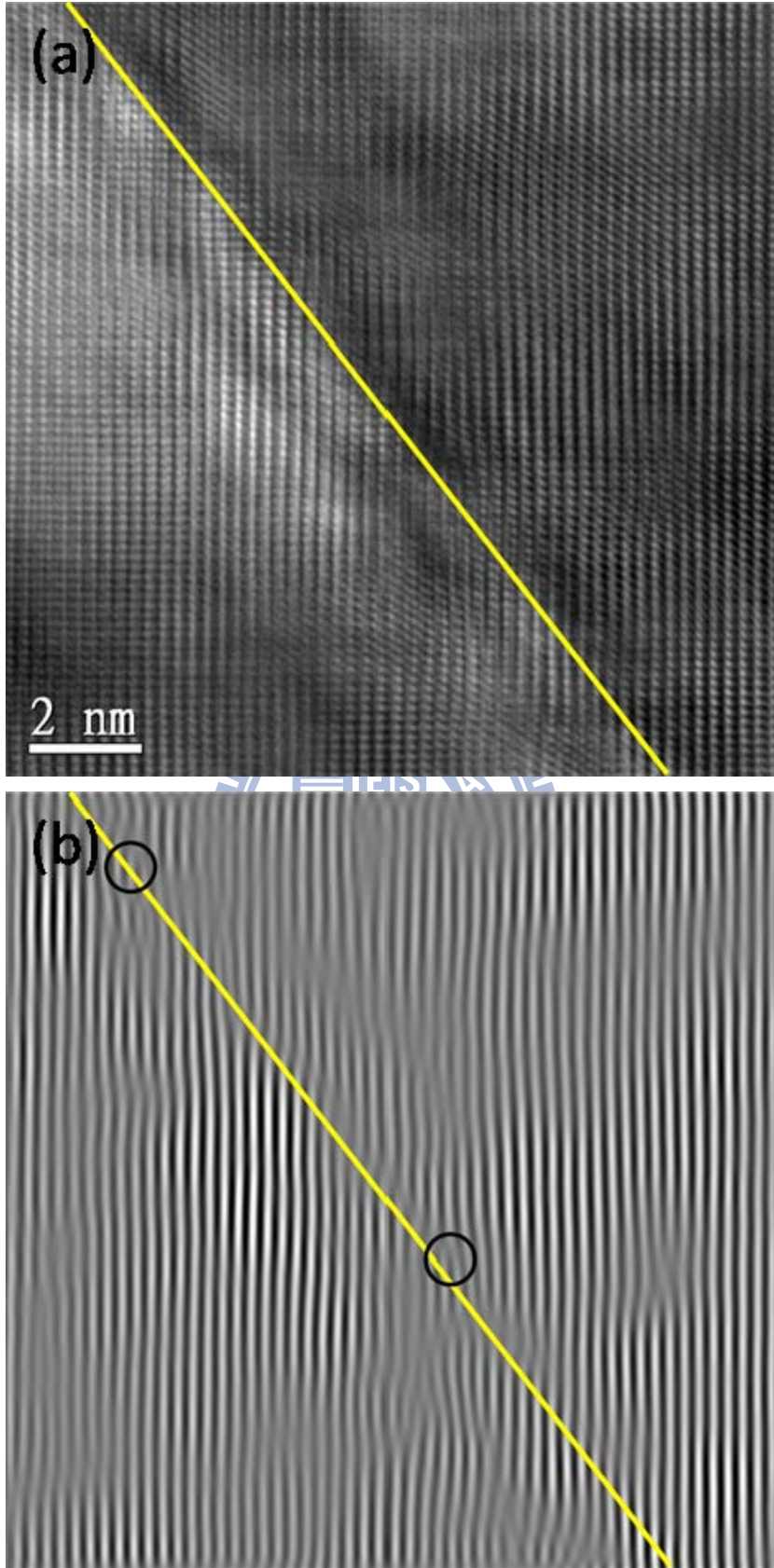


圖 4-47 #36 號試片斜條紋交界處的 HRTEM 影像與反傅利葉轉換。

4-7 AZO 磊晶薄膜的電性探討

本實驗所成長的 AZO 薄膜其電阻率均分佈於 $10^{-2}\Omega\cdot\text{cm}$ 至 $10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$ 之間，電阻率達到 $10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$ ，因此可知在 r-sapphire 基板上也可得到 AZO 的透明導電薄膜。而載子濃度則分佈於 10^{19}cm^{-3} 至 10^{20}cm^{-3} 之間，其與不同的製程參數有關，也與缺陷或施體的性質有關。電子移動率在室溫下最高可達到 $46\text{cm}^2/\text{Vs}$ ，其餘多分佈在 $10\text{cm}^2/\text{Vs}$ 至 $30\text{cm}^2/\text{Vs}$ 之間。電子遷移率主要由兩種散射機制所決定，其為晶格散射與雜質散射。在以下的電性與光學性質討論中，將試著分析造成載子濃度與電子遷移率變化的原因。

首先，將製程的基板溫度與電性作圖(圖 4-48~4-51)，其他製程條件均維持相同，包括氧壓($1.3\times 10^{-3}\text{torr}$)、工作距離(6cm)、雷射能量(70mJ)與頻率(5Hz)等等。可觀察到電子遷移率在 600°C 時達到最高，而在低溫的 400°C 下則明顯較低。但在 400°C 的基板溫度下，其電阻率也是最低，原因主要來自於高出許多的載子濃度，其可達到 $6.02\times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ 。而若將成長時的氧壓對電性作圖，如圖 4-51，可發現在氧壓為 $1\times 10^{-3}\text{torr}$ 時，載子濃度與電子移動率同時達到最高，反觀製程時若不通入氧氣，則載子濃度與電子移動率皆明顯較低。從基板溫度與製程氧壓的觀察中，對照前述結晶品質的資料後，可發現電子遷移率的變化與結晶品質有相當的關連性，因此若我們將代表結晶品質的 rocking curve 半高寬(FWHM)對電子遷移率作圖，如圖 4-52。將可發現此一趨勢由右而左隨著半高寬的縮窄，代表結晶品質的提升，其電子移動率也順勢的成長。由於結晶品質的提升，將可減少晶格散射的發生，然而載子濃度並沒有明顯的趨勢出現，載子濃度或施體的濃度、施體能階與游離化程度等有關，其中也包括了不同缺陷的形成對載子濃度造成的影響。因此分析上其相對較為複雜，就較低的基板溫度 400°C 來說，以其 XRD 的分析中，可發現除了 a 面之外也有 c 面的結晶產生，其結晶品質也較高的基板溫度來得差，這可由 rocking curve 半高寬的觀察中發現，但其卻有最高的載子濃度，因

此結晶品質與載子濃度之間並沒有正向的關聯性，這部分與雜質以及缺陷等有較大的關聯。大部分的試片載子濃度介於 10^{19} cm^{-3} 至 10^{20} cm^{-3} ，由於氧化鋅為本質的n型半導體材料，其載子的來源目前仍有些許爭議，但主要為間隙位置的鋅原子、氧空缺與製程中的氫氣。本實驗中以純的氧化鋅靶材成長的#37 號試片，其載子濃度亦可接近 $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 。然而鋁原子摻雜對電性的影響才是本實驗所研究的重點，若以 $\text{Zn}_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}$ ，而氧化鋅的密度為 5.606 g/cm^3 ，可以計算出每 cm^3 ，鋁原子約為 2×10^{20} 個，若其電子完全游離則載子濃度應該高於 $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 。若先不考慮本質氧化鋅的載子，我們可以計算摻雜效率(Doping efficiency)為載子濃度除以每 cm^3 中的鋁原子數，整體來看摻雜效率約落在 30% 左右。摻雜效率較低，主要應是受到缺陷密度過高的影響，因此若要改善Al在氧化鋅中的摻雜效率，仍必需提升其磊晶的品質，降低缺陷密度。



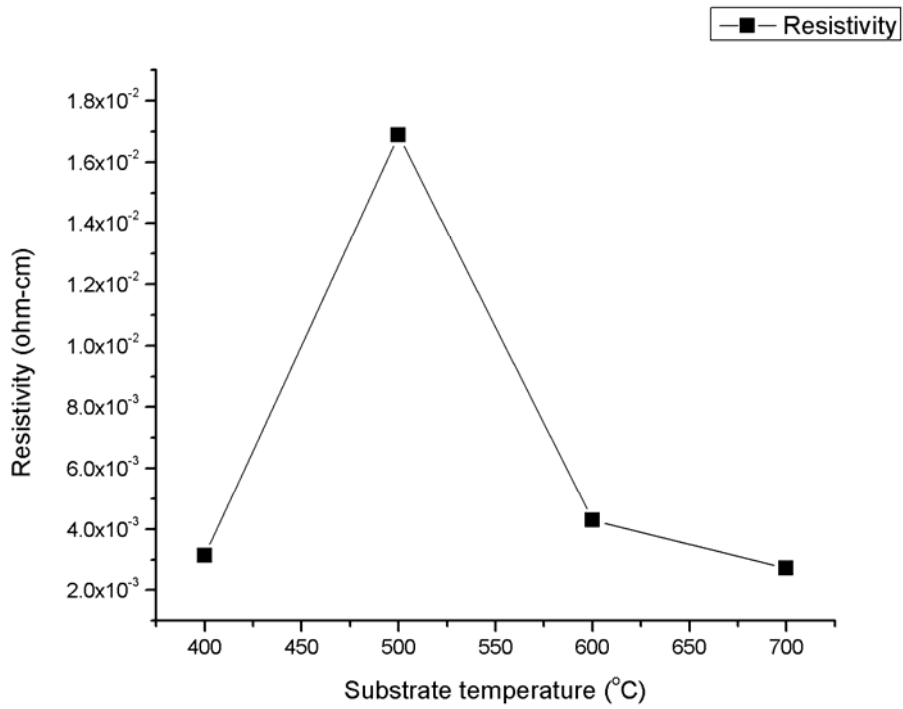


圖 4-48 電阻係數對基板溫度作圖(溫度由 400° 至 700° 分別為#18、#20、#17、#23)。

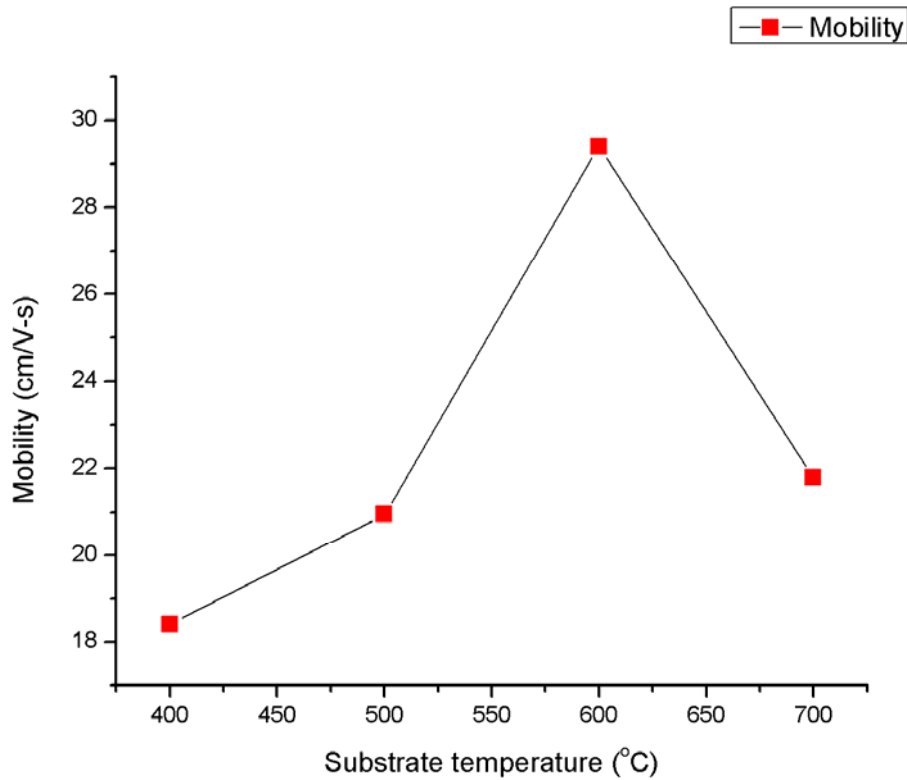


圖 4-49 電子遷移率對基板溫度作圖(溫度由 400° 至 700° 分別為#18、#20、#17、#23)。

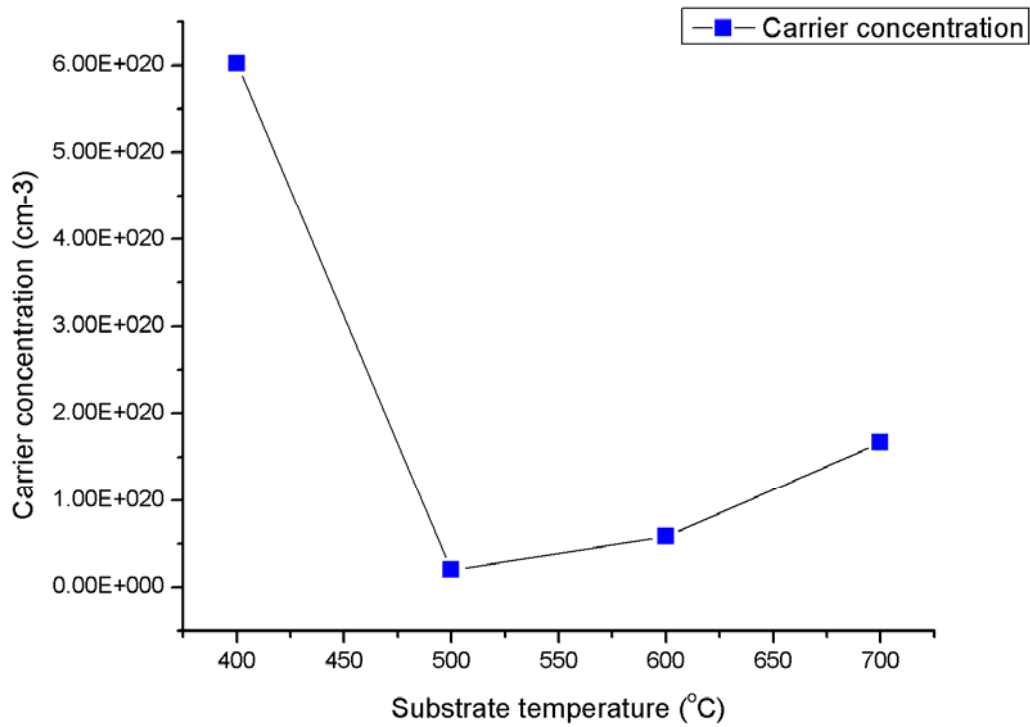


圖 4-50 載子濃度對基板溫度作圖(溫度由 400° 至 700° 分別為 #18、#20、#17、#23)。

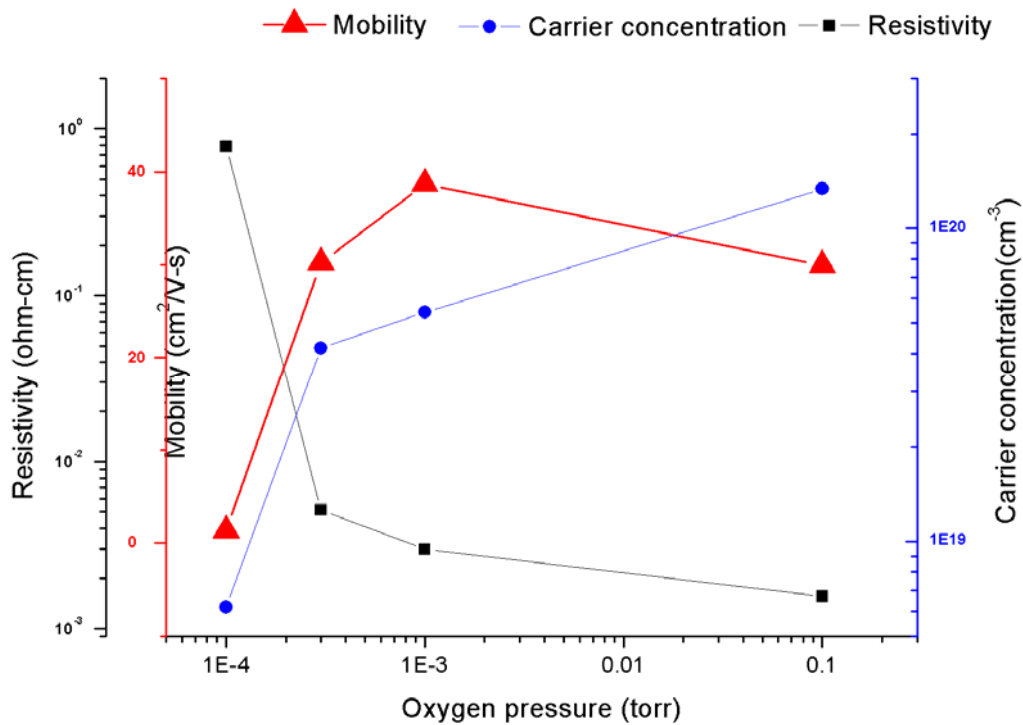


圖 4-51 電性對氧壓作圖(氧壓由低至高分別來自 #41、#44、#36、#46 號試片)。

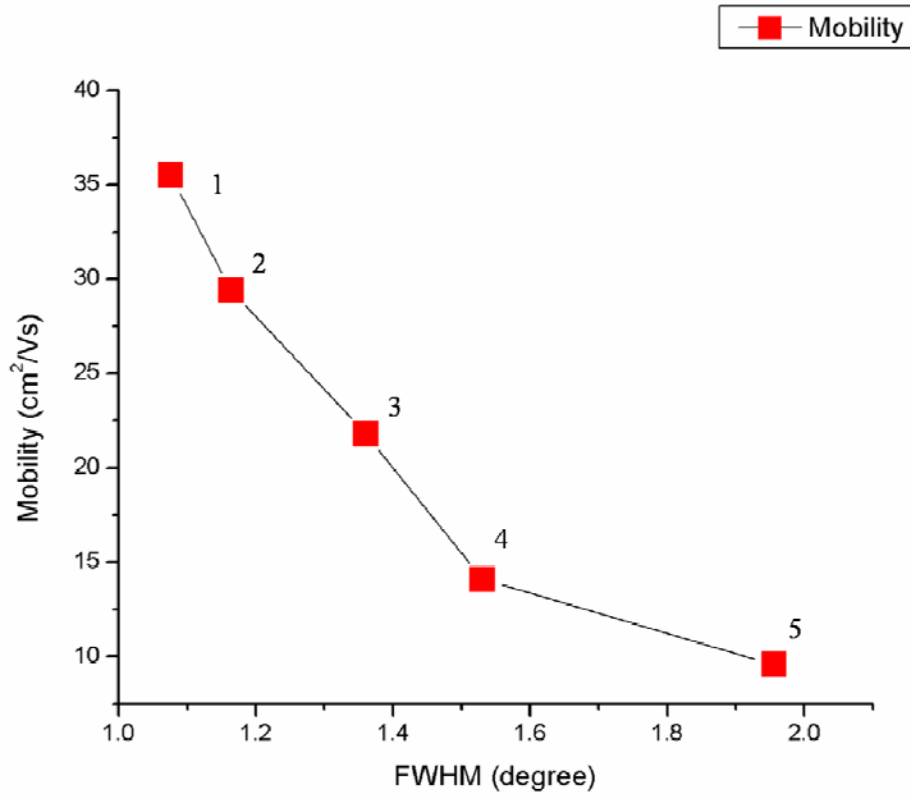


圖 4-52 電子遷移率與半高寬的關係，1(#25 號試片，圖 4-12); 2(#17 號試片，圖 4-11); 3(#23 號試片); 4(#34 號試片); 5(#24 號試片，圖 4-10)



4-8 AZO 磊晶薄膜的光學性質

本實驗欲了解 AZO 薄膜的發光特性，透過穿透吸收光譜得知能帶寬度(Band gap)，由室溫光激發光譜可了解近帶隙(Near band edge)與深能階(Deep level)的發光特性。

4-8-1 能帶(Band gap)分析

圖 4-53 為 #36 號試片的穿透光譜，將穿透率對波長作一次微分，發現在波長為 373nm 時可以得到最大的斜率，為其吸收界線(absorption edge)，此來自於傳導帶(conduction band)與價帶(valence band)，電子與電洞的直接過渡(direct transition)。由於氧化鋅是直接能隙的半導體，光學吸收能隙可由吸收係數與光子能量 $h\nu$ 的關係圖中計算。 $\alpha = (h\nu - E_g)^{1/2}$ ， h 為普朗克常數(Planck's constant)， ν 為入射光子的頻率。從 4-54 圖測定之光學吸收能隙為 3.32eV，低於一般純 ZnO 及 AZO 之能隙，其原因尚待探究，可能是受到載具及開口的影響。然而，光譜在能隙位置有明顯的吸收轉折表示薄膜無其他第二相存在。

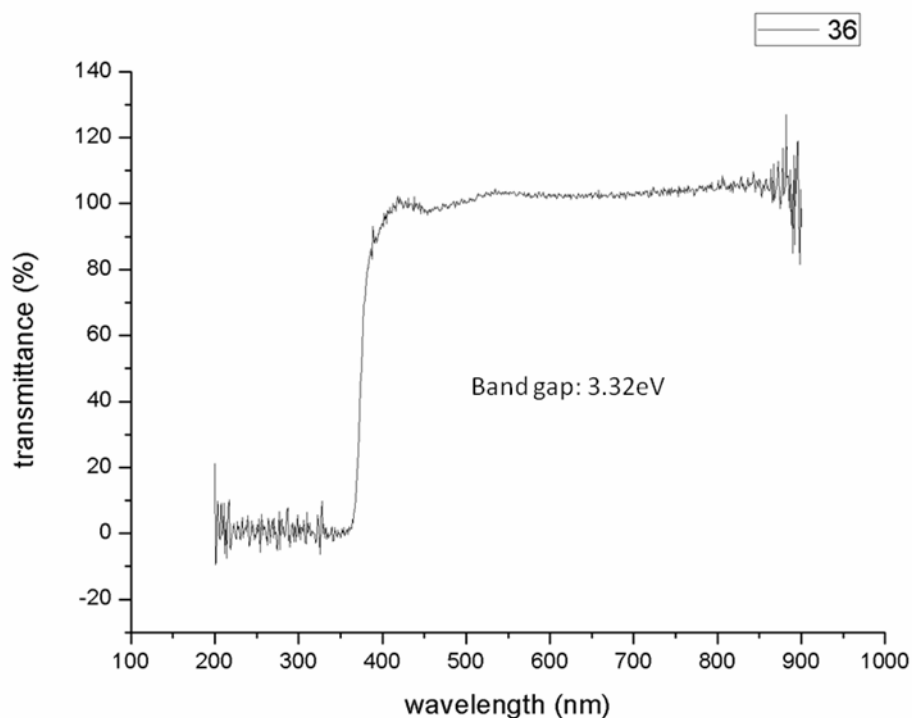


圖 4-53 #36 號試片，穿透吸收光譜

4-8-2 光激發光譜分析

為了解本實驗AZO薄膜的發光特性，我們使用波長為 325nm的雷射激發光作為分析。將不同製程的基板溫度所得到的試片，分析其PL光譜。由 400°C至 700°C，其他參數分別固定為：氧壓 1.3×10^{-3} torr，工作距離 6 公分，雷射能量 70mJ，頻率 5Hz，成長時間為 30 分鐘。所得到的室溫PL光譜分別如圖 4-55 中所示。我們可以發現在相對較低的製程基板溫度，包括 400°C與 500°C，只能看到很寬的深能階發光(Deep level emission)，而在 400°C下其波峰相當寬，其半高寬為 1.01eV；500°C下的試片，其半高寬則為 0.58eV，可看出較 400°C有大幅的縮小趨勢。當基板溫度來到 600°C，產生了峰值位於 3.252eV的近帶隙發光(near band edge emission)，但其強度相對於深能階的發光，約只有 50%左右。當基板溫度來到了 700°C，則只剩下近帶隙的發光，峰值位於 3.264eV，半高寬為 0.236eV。若依照製程時所通入的氧壓由低而高分別分析其室溫PL光譜，如圖 4-56 中所示。基板

溫度維持於 700°C，當製程中完全不通入氧氣時，PL光譜中出現非常寬的深能階發光，峰值為 2.766eV，其半高寬達到 0.698eV。若通入 3×10^{-4} torr 的氧，PL光譜中出現在近帶隙的發光，其強度也約為深能階發光的 50%。當通入的氧氣升高至 1.3×10^{-3} torr，深能階的發光消失，只留下近帶隙發光，峰值為 3.264eV，半高寬為 0.236eV。通入更多的氧至 1.5×10^{-1} torr，其仍然只有近帶隙的發光，峰值位於 3.236eV，半高寬為 0.257eV，較氧壓為 1.3×10^{-3} torr 時略大。由以上製程條件下，基板溫度與氧分壓對PL光譜的影響中，可以明顯看出兩種趨勢：首先對基板溫度來說，較低的基板溫度其深能階的發光愈強，半高寬也愈寬，當基板溫度升至 700°C 後，只留下了近帶隙的發光。主要的原因可推測為，在低的基板溫度下，氧到達基板表面後缺乏足夠的移動率，不易擴散至氧化鋅晶格中氧的位置，因此產生了非常多的氧空缺，同時也使得許多鋁原子與鋅原子跑到間隙位置。由本實驗不同製程氧分壓對PL光譜的影響上更可驗證深能階發光主要原因來自氧空缺與鋁、鋅的間隙原子，因為在未通氧的情況下深能階的發光相當強，隨著製程氧壓提高，近帶隙的發光則成為主要的發光機制。對照過去的研究顯示，氧化鋅中深能階的發光主要與氧空缺，間隙位置的鋅原子有關，本實驗的結果與此說法相吻合。同時本實驗使用與#23 號試片相同的製程參數，使用純氧化鋅靶成長氧化鋅的薄膜，我們也將此試片的PL光譜拿來與#23 號試片作比較，同時希望了解鋁摻雜在氧化鋅中產生的影響。結果如圖 4-57 所示。純氧化鋅的#37 號試片，其近帶隙峰值落在 3.245eV，半高寬為 0.191eV。相較於#23 號試片相同的製程的近帶隙半高寬為 0.236eV，約縮小了約 20%，此半高寬的差異主要應來自鋁摻雜的效果，由過去研究[69]指出，鋁取代氧化鋅中鋅的位置後，其為淺施體(shallow donor)，其施體能階約落在導電帶(conduction band)下方 51.55meV 處，這應該是使AZO的近帶隙半高寬的主要原因，其他可能的影響因素包括純氧化鋅與AZO的製程條件略有差異，或是靶材造成的影響。至於AZO薄膜的近帶隙峰值相對於純ZnO薄膜向高能量處偏移了 0.019eV，可由Burstein-Moss 效應解釋，能隙的大

小隨著載子濃度而提升。另外本實驗將近帶隙發光顯著，且沒有觀察到深能階發光的 23 號試片，作了變溫的光激發光譜量測，由圖 4- 58 所示，在 10K 的低溫下，PL 峰值位於 3.369eV, 半高寬為 0.104eV, 峰值以上的圖形斜率很大，而峰值以下則呈現尾巴狀的圖形，此處可能來自間隙鋅原子、鋁離子等施體的貢獻。PL 所得之 3.369 eV 遠大於 UV-vis 吸收光譜所測之 3.32 eV (圖 4- 53)，代表真正能隙應該大於 3.37 eV。



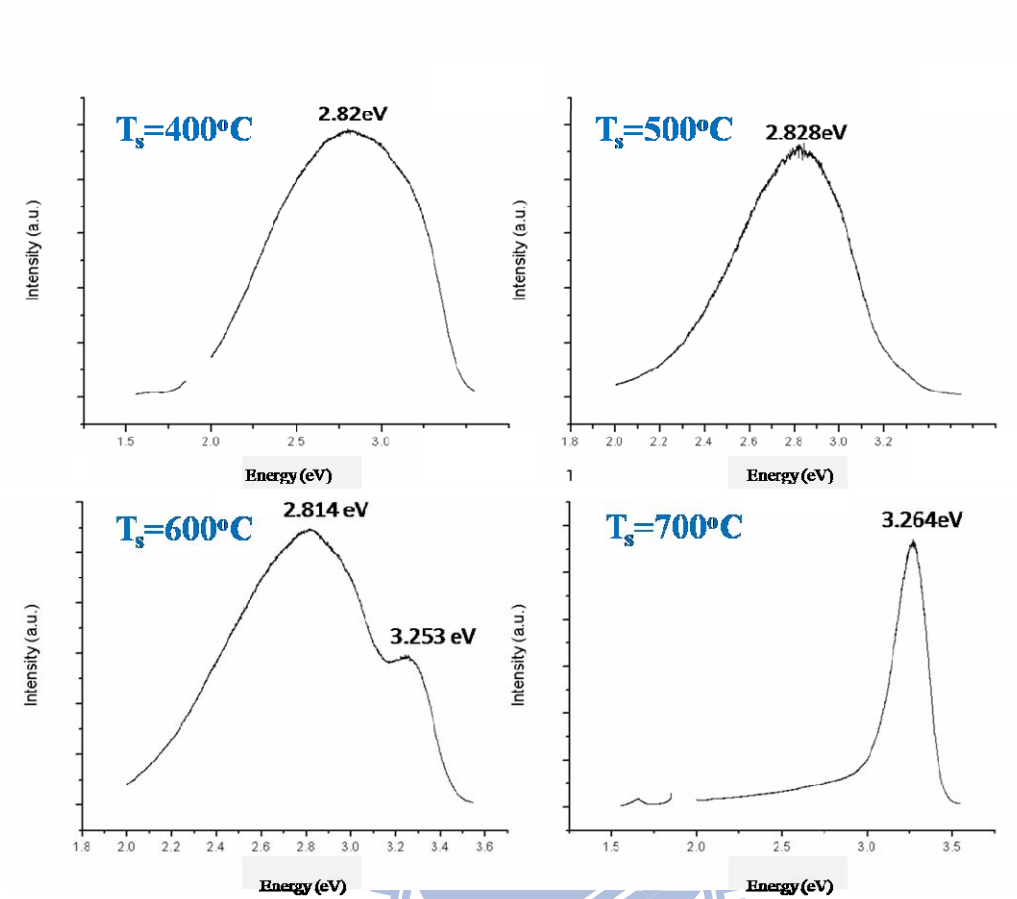


圖 4-54 不同成長溫度(400°C-700°C)對 PL 的影響。



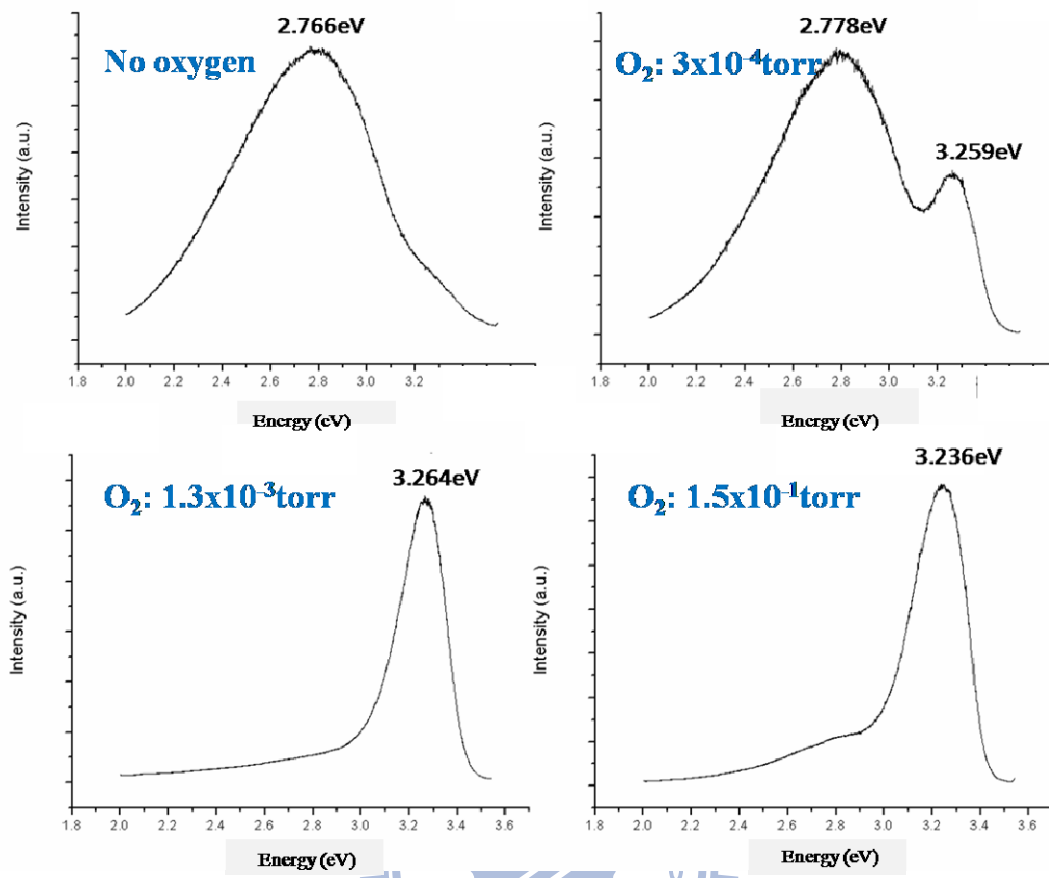


圖 4-55 不同氧壓對 PL 的影響 (基板溫度 700°C)。

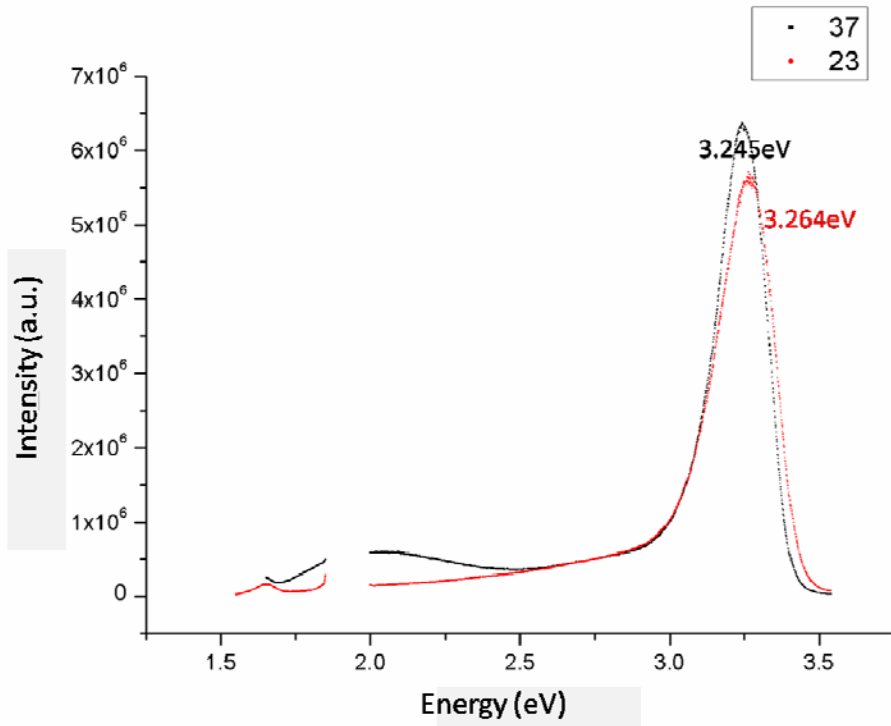


圖 4-56 純氧化鋅薄膜(黑色曲線)與摻雜鋁薄膜(紅色曲線)的室溫 PL 光譜。

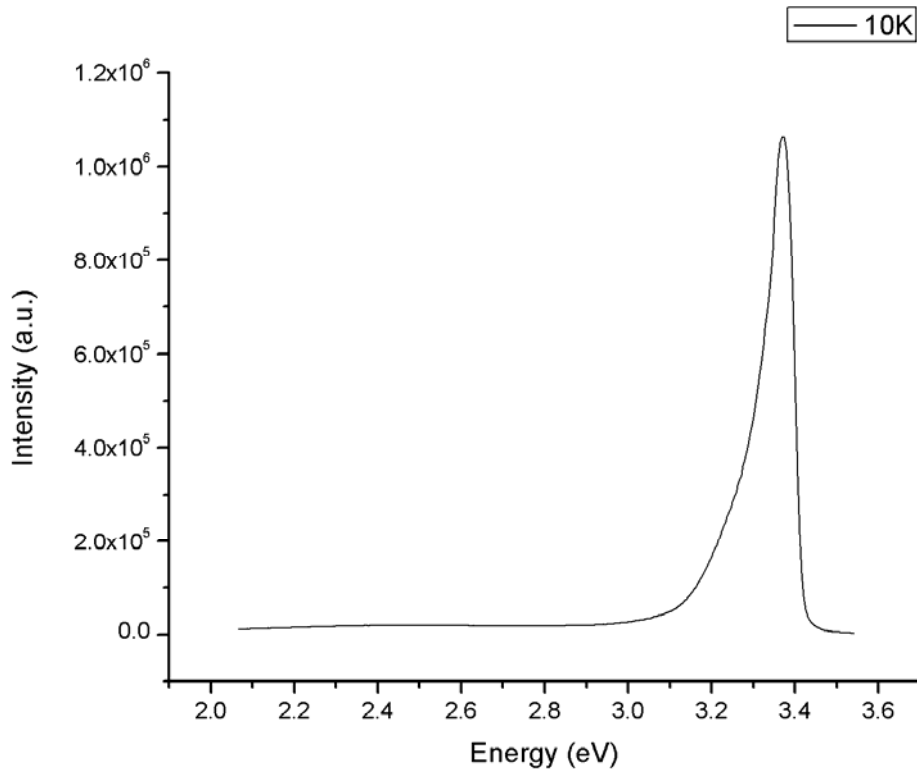


圖 4-57 #23 試片在 10K 溫度下的 PL 光譜。

第五章 結論

綜合第四章中對本實驗 AZO 薄膜的 PLD 製程與其結構、表面形貌、光電性質的討論，可歸納出以下幾點結論：

1. 基板溫度與結構：在較低的基板溫度下(<500°C)，AZO 薄膜會出現微量的 c 軸方向的晶粒，當基板溫度升至 600°C 以上，則完全為 a 面 11-20 的結構。
2. 氧壓、工作距離對結晶品質：製程中氧氣氛不影響 AZO 薄膜結晶方向，但適當的氧壓可改善結晶品質；本實驗中工作距離由 8 公分調整至 6 公分改善了結晶品質。
3. 基板溫度對表面形貌：當基板溫度由 400°C 升至 600°C，表面形貌漸由雜亂排列變成長條排列，基板溫度升至 700°C 時出現週期性的整齊長條狀排列，週期約為 25nm。
4. 結構分析：由 TEM 繞射分析，長條狀排列的長軸方向為 AZO 的 m 軸 $[1\bar{1}00]$ 。薄膜與基板的方向關係為 $(11\bar{2}0)_{\text{AZO}} \parallel (1\bar{1}02)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ， $[\bar{1}100]_{\text{AZO}} \parallel [11\bar{2}0]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ， $(0001)_{\text{AZO}} \parallel (\bar{1}101)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 。橫切面的 TEM 影像中可觀察到 AZO 薄膜有傾斜之柱狀排列之特徵，其寬度約 25nm，但界面處可發現垂直的柱狀排列，在厚度 20nm 後轉為傾斜的柱狀排列，在表面形成鋸齒狀的形貌，與 SEM 與 AFM 的觀察相同。在界面柱狀與柱狀的交界處可發現 Misfit dislocation，其間隔與柱狀間隔相當，約為 25nm。基板與薄膜界面處並無中間相產生。傾斜柱狀結構在相鄰的交界處亦可發現差排，且晶格排列較亂。
5. 厚度對結構的影響：相同製程條件下，厚度 200nm 與 470nm 的兩試片，均可發現週期性的條狀排列。200nm 厚的試片，平行 c 軸的結晶品質較垂直 c 軸為佳；但 470nm 厚的試片，在垂直 c 軸結晶品質接近的情況下，其平行 c 軸方向的結晶品質快速下降。470nm 厚試片的 Phi-scan 半高寬也較 200nm 試片明顯增加。

6. 電性：本實驗之 AZO 薄膜，其電阻率可達到 10^{-3} 至 $10^{-4}\Omega\text{cm}$ ，載子濃度介於 10^{19} 至 10^{20}cm^{-3} 之間，電子遷移率最高可達到 $45\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 。透過製程參數：基板溫度與氧壓的調整可改善 AZO 薄膜電性。其中電子遷移率會隨著薄膜的結晶品質而提升。
7. 發光特性：本實驗之 AZO 薄膜能隙 $> 3.37\text{eV}$ ；由光激發光譜可知，溫度 700C 及氧分壓 10^{-3} torr 的條件，可得到只有近帶隙發光的高品質 AZO 薄膜。



參考文獻

- [1] G. Grosso, G. P. Parravicini, Solid State Physics, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2000.
- [2] Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. /V.22, Subvolume a Intrinsic Properties of Group IV Elements and III-V, II-VI and I[VIII] Compounds. Berlin:/ Springer-Verlage,(1987).
- [3] Y. Chen et al., J. Appl. Phys., 84,3912, (1998).
- [4] G.F. Neumark, Phys. Rev. Lett. 62, 1800 (1989).
- [5] D.J Chadi, Phys. Rev. Lett. 72, 534 (1994).
- [6] S.B. Zhang, S.H. Wei, and A.Zunger, Phys. Rev. Lett. 84, 1232 (2000).
- [7] T.Minami, H. Sato, H. Nanto, and S. Takata, Jpn. J. Appl. Phys.,Part2, 24, L781 (1985).
- [8] S.B. Zhang, S.-H. Wei, and A. Zunger, J. Appl. Phys. 83, 3192 (1998).
- [9] D.B. Laks, C.G. Van de Walle, G.F. Neumark, and S.T. Pantelides, Appl. Phys. Lett. 63, 1375 (1993)
- [10] P. Wangner and R. Helbig, J. Phys. Chem. Solids 35, 327 (1974)
- [11] D.C Look et al., Solid State Common. 105, 399 (1998)
- [12] F.A. Kroger, The Chemistry of Imperfect Crystals (North-Holland, Amsterdam, 1964)
- [13] D.C. Look, J.W. Hemskey, and J.R. Sizelove, Phys. Rev. Lett. 82, 2552 (1999)
- [14] A.F. Kohan et. Al., Phys. Rev. B 61, 15 019 (2000)
- [15] F. Oba et.al., J. Appl. Phys. 90, 824 (2001)
- [16] S.B. Zhang, S.-H Wei, and A. Zunger, Phys. Rev. B 63, 075205 (2001)
- [17] C.G. Van de Walle, Phys. Rev. Lett. 85, 1012 (2000)
- [18] D.C. Look et. al. Phys. Rev. Lett. 95, 225502 (2005)

- [19] H. Kato, M. Sano, K. Miyamoto, and T. Yao, *J. Cryst. Growth* 237-239, 538 (2002)
- [20] S.Y. Myong, S.J. Baik, C.H. Lee, W.Y. Cho, and K.S. Lim, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part2 36, L1078 (1997)
- [21] B.M. Ataev, A.M. Bagamadova, A.M. Djabrailov, V.V. Mamedo, and R.A. Rabadnov, *Thin Solid Films* 260, 19 (1995).
- [22] V. Assuncao, E. Fortunato, A. Marques, H. Aguas, I. Ferreira, M. E. V. Costa, and R. Martins, *Thin Solid Films* 427, 401 (2003)
- [23] Z.F. Liu, F.K. Shan, Y.X. Li, B.C. Shin, and Y.S. Yu, *J. Cryst. Growth* 259, 130 (2003)
- [24] M. Chen, Z. Pei, W. Xi, C. Sun, and L. Wen, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 666, F.1.2. (2001)
- [25] H.J. Ko, Y.F. Chen, S.K. Hong, H. Wenisch, T. Yao, and D.C. Look, *Appl. Phys. Lett.* 77, 3761 (2000)
- [26] T. Minami, H. Nanto, and S. Takata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 2 23, L280 (1984)
- [27] W. Walukiewicz, *Phys. Rev. B* 50, 5221 (1994)
- [28] C.G. Van de Walle, D.B. Laks, G.F. Neumark, and S.T. Pantelides, *Phys. Rev. B* 47, 9425 (1993)
- [29] C.H. Park, S.B. Zhang, and S.-H. Wei, *Phys. Rev. B* 66, 073202 (2002)
- [30] D.C. Look, R.L. Jones, J.R. Sizelove, N.Y. Garces, N.C. Giles, and L.E. Halliburton, *Phys. Status Solidi A* 195, 171 (2003)
- [31] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoc, *J. Appl. Phys.*, 98, 041301 (2005)
- [32] D.C. Look, D.C. Reynolds, C.W. Litton and R.L. Jones, D.B. Eason and G. Cantwell, *Appl. Phys. Lett.* 81, 1830 (2002)
- [33] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K.

- Ohtani, S.F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohino, H. Koinuma, M. Kawasaki, Nature Mater., 4 (2005) 42.
- [34] T. Makino, Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo, R. Shiroki, K. Tamura, T. Yasuda, and H. Koinuma, Appl. Phys. Lett. 78 1237 (2001).
- [35] T. Makino, C.H. Chia, N.T. Tuan, Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo, K. Tamura, and H. Koinuma, Appl. Phys. Lett. 77 1632 (2000).
- [36] J.A. Van Vechten and T.K. Burgstresser, Phys. Rev. B 1 3351 (1970) .
- [37]R. Ayouchi, F. Martin, D. Leinen, J.R. Ramos-Barrado, J. Cryst. Growth 247 497 (2003) .
- [38]B. Ismail, M. Abaab, B. Rezig, Thin Solid Films 383 92 (2003) .
- [39]H. Yamamoto, N. Saiga, K. Nishimori, Appl. Surf. Sci. 169-70 517 (2001).
- [40] N. Takahashi, K.Kaiya, K.Omichi, T. Nakamura, S.Okamoto, H. Yamamoto, J. Cryst. Growth 209 822 (2000) .
- [41] X.L. Guo, H. Tabata, T. Kawai, J. Cryst. Growth 223 135 (2001) .
- [42] J. Perriere, E. Millon, W. Seiler, C. Boulmer-Leborgne, V. Craciun, O. Albert, J.C. Loulergue, J. Etchepare, J. Appl. Phys. 91 514 (2002) .
- [43] V. Craciun, R.K. Singh, J. Perriere, J. Spear, D. Craciun, J. Electrochem. Soc. 147 1077 (2000) .
- [44] K. Matsubara, P. Fons, K. Iwata, A. Yamada, S. Niki, Thin Solid Films 422 176 (2002) .
- [45] I. Ohkubo, Y. Matsumoto, A. Ohtomo, T. Ohnishi, A. Tsukazaki, M. Lippmaa, H. Koinuma, M. Kawazaki, Appl. Surf. Sci. 159-160 514 (2002) .
- [46] K. Nakamura, H. Takasu, P. Fons, A. Yamada, K. Iwata, K. Matsubara, R. Hunger, S. Niki, J. Crist. Growth 237-239 503 (2002) .
- [47] K. Nakamura, T. Shoji, H.B. Kang, J. J. Appl. Phys. 39 534-536 (2000).
- [48] K. Iwata, P. Fons, A. Yamada, K. Matsubara, S. Niki, J. Cryst. Growth 209 526

(2000).

[49] A.B.M Ashrafi, I. Suemune, H. Kumano, Jpn. J. Appl. Phys. 41 2851 (2002).

[50] V. Craciun, J. Elders, J.G.E. Gardeniers, I.W. Boyd, Appl. Phys. Lett. 65 2963 (1994).

[51] S.L. King, J.G.E Gardeniers, I.W. Boyd, Appl. Phys. Lett. 65 2963 (1994).

[52] R. Gomez-San Roman, R. Perez Casero, C. Marechal, J.P. Enard, J. Perriere, J. Appl. Phys. 80 1787 (1996).

[53] S. Im, B.J. Jin, S. Yi, J. Appl. Phys. 87 4558 (2002).

[54] F. Claeysens, A. Cheesman, S.J. Henley, M.N.R. Ashfold, J. Appl. Phys. 92 6886 (2002).

[55] H.S. Kwok, H.S. Kim, D.H. Kim, W.P. Shen, X.W. Sun, R.F. Xiao, Appl. Surf. Sci. 109-110 595 (1997).

[56] Jin Seo Im, H. Kollmer, J. Off, A. Sohmer, F. Scholz, and A. Hangleiter, Phys. Rev. B, 57, R9435 (1998)

[57] P. Waltereit, O. Brandit, A Trampert, H. T. Grahn, J. Menniger, M. Ramsteiner, M. Reiche, and K.H. Ploog, Nature, 406 865 (2000).

[58] Fabio Bernardini and Vincenzo Fiorentini, Phys. Rev. B, 56, R10024 (1997)

[59] J.-M. Chauveau, D.A. Buell, M. Laügt, P. Vennéguès, M. Teisseire-Doninelli, S. Berard-Bergery, C. Deparis, B. Lo, B. Vinter, and C. Morhain, J. Cryst. Growth, 301-302, 366 (2007)

[60] S. Ohnishi, Y. Hirokawa, T. Shiosaki, and A. Kawabata, Jpn. J. Appl. Phys. 17 773 (1977)

[61] C.R. Gorla, N.W. Emanetoglu, S. Liang, W.E. Mayo, Y. Lu, M. Wraback, and H. Shen, J. Appl. Phys. 85 2595 (1999).

[62] C.R. Gorla, W.E. Mayo, S. Liang, and Y. Lu, J. Appl. Phys. 87 3738 (2000).

[63] 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. Crys. Growth 309 121 (2007)
- [64] B.E. Sernelius, K.F. Berggren, Z.C. Jin, I. Hamberg, and C.G. Granqvist, Phys. Rev. B 37, 10244 (1988)
- [65] K.H. Kim, K.C. Park, and D.Y. Ma, J. Appl. Phys. 81, 7764 (1997)
- [66] R. Cebulla, R. Wendt, and K. Ellmer, J. Appl. Phys. 83, 1087 (1998)
- [67] D.C. Cohen, K.C. Ruthe, and S.A. Barnett, J. Appl. Phys. 96, 459 (2004)
- [68] A.V. Singh, R.M. Mehra, A. Yoshida, and A. Wakahara. J. Appl. Phys. 95, 3640 (2004)
- [69] M. Schilling, et. al. J. Lumin. 33 201 (1985)
- [70] A. Di Trolio, E.M. Bauer, G. Scavia, and C. Veroli J. Appl. Phys. 105, 113109 (2009)
- [71] Radhouane Bel Hadj Tahar, Nouredine Bel Hadj Tahar J. Appl. Phys. 92 4498 (2002)
- [72] V. Srikant, Valter Sergio, and David R. Clarke J. Am. Ceram. Soc. 78[7] 1931-1934 (1995)
- [73] H. Kim, J.S. Horwitz, S.B. Qadri, D.B. Chrisey Thin Solid Films 420-421 (2002)
- [74] Jun Hong Noh, Hyun Suk Jung, Jung-Kun Lee, Jin Young Kim, Chin Moo Cho, Jae-sul An, and Kug Sun Hong J. Appl. Phys. 104, 073706 (2008).
- [75] M. Karger and M. Schilling Phys. Rev. B 71, 075304 (2005).
- [76] Keisuke Kametani, Hiroshi Imamoto, Shizuo Fujita Physica E 32 33 (2006)
- Minegishi, T. Yao J. Cryst. 309 121-127 (2007).
- [77] H. Kim, A. Pique, J.S. Horwitz, H. Murata, Z.H. Kagafi, C.M. Gilmore, D.B. Chrisey, Thin Solid Film 377-378 (2000).
- [78] Jae Wook Lee, Seok Kyu Han, Soon-Ku Hong, Jeong Yong Lee, Takafumi Yao J. Crys. Growth 310 4102-4109 (2008).

附錄：實驗參數對照表

| | Substrate Temperature (°C) | Oxygen pressure (torr) | Working distance (cm) | Laser energy(mJ) | Laser frequency (Hz) | Growth time (min) | |
|-----|----------------------------------|------------------------------|-----------------------------|---------------------|----------------------------|-------------------------|---------------|
| #3 | 400 | 1.3×10^{-3} | 8 | 70 | 5 | 30 | 小型腔體 |
| #4 | 500 | 1.3×10^{-3} | 8 | 70 | 5 | 30 | 小型腔體 |
| #5 | 600 | 1.3×10^{-3} | 8 | 70 | 5 | 30 | 小型腔體 |
| #8 | 200 | 1.3×10^{-3} | 8 | 70 | 5 | 30 | 小型腔體 |
| #10 | 300 | 1.3×10^{-3} | 8 | 70 | 5 | 30 | 小型腔體 |
| #15 | 600 | 1.3×10^{-3} | 8 | 70 | 5 | 30 | 大型腔體 |
| #16 | 400 | 1.3×10^{-3} | 8 | 70 | 5 | 30 | 大型腔體 |
| #17 | 600 | 1.3×10^{-3} | 6 | 70 | 5 | 30 | 大型腔體 |
| #18 | 400 | 1.3×10^{-3} | 6 | 70 | 5 | 30 | 大型腔體 |
| #20 | 500 | 1.3×10^{-3} | 6 | 70 | 5 | 30 | 大型腔體 |
| #23 | 700 | 1.3×10^{-3} | 6 | 70 | 5 | 30 | 大型腔體 |
| #24 | 600 | No | 6 | 70 | 5 | 30 | 大型腔體 |
| #25 | 600 | 1.3×10^{-3} | 6 | 70 | 2 | 75 | 大型腔體 |
| #28 | 400 | 1.3×10^{-3} | 6 | 70 | 2 | 75 | 大型腔體 |
| #30 | 700 | 1.3×10^{-3} | 6 | 70 | 5 | 30 | 大型腔體 |
| #34 | 700 | 1.1×10^{-2} | 6 | 70 | 5 | 30 | 大型腔體 |
| #36 | 700 | 1.3×10^{-3} | 6 | 70 | 5 | 60 | 大型腔體 |
| #37 | 700 | 1.3×10^{-3} | 6 | 70 | 5 | 30 | 大型腔體， 純氧化鋅 |
| #41 | 700 | No | 6 | 70 | 5 | 30 | 大型腔體 |
| #42 | 700 | 1.0×10^{-2} | 6 | 70 | 5 | 30 | 大型腔體 |
| #44 | 700 | 3.0×10^{-4} | 6 | 70 | 5 | 30 | 大型腔體 |
| #46 | 700 | 1.5×10^{-1} | 6 | 70 | 5 | 30 | 大型腔體 |