

國立交通大學

電子物理研究所

碩士學位論文

以電漿輔助式分子束磊晶法成長
氧化鎂鋅磊晶薄膜與特性研究

**Growth and Characterization of ZnMgO Epitaxial Films
Grown by Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy**

研究生：葉蓉霏

指導教授：周武清 教授

中華民國一〇一年七月

以電漿輔助式分子束磊晶法成長氧化鎂鋅磊晶薄膜與特性研究

**Growth and Characterization of ZnMgO Epitaxial Films Grown
by Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy**

研究生：葉蓉霏

Student : Rong-Fei Ye

指導教授：周武清 教授

Advisor : Prof. Wu-Ching Chou



Submitted to Institute of Electrophysics

College of Science

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master

in

Electrophysics

July 2012

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國 一〇一年七月

以電漿輔助式分子束磊晶法成長氧化鎂鋅磊晶薄膜與特性研究

研究生：葉蓉霏

指導教授：周武清 教授

國立交通大學電子物理研究所

中文摘要

以氧化鎂及低溫氧化鋅做為緩衝層，利用電漿輔助式分子束磊晶系統在藍寶石(0001)基板上成長氧化鋅與氧化鎂鋅磊晶薄膜。針對氧化鋅薄膜成長調變鋅原子/氧離子流量比，研究氧化鋅薄膜的表面型態和光學特性。當鋅流量為 1.5×10^{-7} Torr 時，表面粗糙度約為 0.5 nm，光激螢光訊號半高寬為 4.7 meV。而對於氧化鎂鋅薄膜成長，藉由調變鎂/鋅比例，研究表面粗糙度及光學特性。當鎂含量增加時，表面粗糙度會呈現近線性增加，光激螢光訊號會藍移到高能量。在鎂莫耳濃度為 0.132 時，表面粗糙度為 2.3 nm，發光能量在 3.603 eV，半高寬為 41.4 meV。綜合氧化鋅和氧化鎂鋅磊晶薄膜的結果，證明適當的 II 族元素對 VI 族元素流量比、加上低溫緩衝層及熱退火可以改善薄膜平整度及光性。此研究可應用於製作高品質氧化鋅/氧化鎂鋅多重量子井結構。

Growth and Characterization of ZnMgO Epitaxial Films Grown by Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy

Student : Rong-Fei Ye

Advisor : Prof. Wu-Ching Chou

**Institute of Electrophysics
National Chiao Tung University**

Abstract

ZnO and ZnMgO epitaxial films were grown on c-plane sapphire substrates by plasma-assisted molecular beam epitaxy using MgO and low temperature-ZnO buffer layers. The dependence of surface morphology and emission properties of ZnO epilayers on Zn/O flux ratios was investigated. The root mean square (RMS) roughness of high quality ZnO epitaxial film is only 0.5 nm and the full width at half maximum (FWHM) of PL emission peak is 4.7 meV for Zn flux of 1.5×10^{-7} Torr. For the $Zn_{1-x}Mg_xO$ epilayers grown at various Mg/Zn ratios, the roughness increases nearly linearly and the emission energy exhibits blue-shift when Mg concentration increases. At $x=13.2\%$, the roughness of $Zn_{1-x}Mg_xO$ epitaxy film is 2.3 nm. The photoluminescence emission energy is 3.603 eV and the FWHM is 41.4 meV. It implies the growth of high Mg concentration and high quality film was achieved. This study shows that the surface roughness and optical properties can be improved by optimizing the II/VI flux ratios, inserting low-temperature buffer layer and annealing process. The high quality ZnO and $Zn_{1-x}Mg_xO$ epilayers can be used to fabricate high quality ZnO/ZnMgO multiple quantum well structures.

致謝

非常感謝大家的協助，讓我能夠順利本論文，結束了兩年的碩士求學過程。衷心的感謝周老師當初讓我進入實驗室，獲得學習機會。來到一個優良的學習環境，不論是課業、研究或是待人處事都獲益良多。感謝陳振芳老師、楊祝壽老師、柯文政老師以及古慶順博士在研究上給予我許多寶貴的意見。

感謝實驗室的同仁們，感謝安傑學長教導我處理數據、繪圖的技巧，並且幫我修改語句，讓我可以再時間內完成本論文。感謝崑峰學長教導我長晶技巧與量測經驗，感謝李寧學長教導我正確的理論觀念。感謝文忠學長、彥丞學長與瑞泰學長給予我精神上的支持，建立我的信心。還要感謝偉仕學長、靜宜、維綸、侑霖、嘉華、湘穎、宣劭、明叡以及小育，因為你們，讓我這兩年的求學生涯充滿歡樂，祝福大家在人生的每一階段都是自己期待滿意的。

也要感謝我的好朋友們，感謝郁君、淑珍，三不五時來通關心的電話，回家的時候也會找時間約出來散散心。感謝大學的好朋友們，總是互相關心大家的學業進度，有機會相遇時一定會相約聚餐。希望大家永遠都會一直互相聯絡、關心，也祝福大家都有美好的未來。

最後要感謝我的家人，因為你們的支持與不定期的電話關心，我才可以順利完成學業，感謝我的男朋友，因為你容忍我的無理取鬧、發洩情緒，我才得以克服難關，在時間內完成論文的撰寫。想感謝的人真的太多了，藉由本論文感謝每一位協助過我的人，祝福大家永遠健康快樂。

目錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	ii
致謝	iii
目錄	iv
第一章 導論	1
第二章 實驗設備與步驟	8
2.1 電漿輔助式分子束磊晶系統.....	8
2.2 樣品製備.....	9
2.1.1 樣品的前置及後續處理.....	9
2.1.2 氧化鋅薄膜成長.....	11
2.1.3 氧化鎂鋅薄膜成長.....	12
2.3 量測儀器與原理	13
2.3.1 光激螢光.....	13
2.3.2 穿透光譜.....	15
2.3.3 掃描式電子顯微鏡.....	16
2.3.4 原子力顯微鏡.....	17
第三章 結果與討論	20
3.1 氧化鋅薄膜.....	20
3.1.1 薄膜成長.....	20
3.1.2 表面型態分析.....	23
3.1.3 光性分析.....	24
3.2 氧化鎂鋅薄膜.....	33
3.2.1 薄膜成長.....	33
3.2.2 光性分析.....	35
3.2.3 表面型態分析.....	43
第四章 結論	46
參考文獻	47

第一章 導論

為了解決溫室效應(green-house effect)和支持使用乾淨能源(clean energy)，研發節能照明元件成為當務之急。發光二極體(light emitted diode, LED)具備發光效率高，體積小，以及低耗能等種種優點，所以近年來迅速發展並應用於節能固態照明。目前氮化鎵(GaN)發光二極體已逐漸取代螢光燈和電燈泡。氧化鋅(ZnO)和氮化鎵有相似的物理特性，且都是直接寬能隙半導體(室溫下，氧化鋅的能隙為 3.3 eV)，對於應用於紫外波段的光電元件相當具有潛力；而氧化鋅室溫下激子束縛能(exciton binding energy)相對於其他材料高(ZnO~60 meV，GaN~27 meV)，因此應用於室溫下操作之光電元件，其發光效率可能較高，更由於鋅在地球上的含量豐富，故此材料受到高度重視，非常適合應用於各式光電元件。在過去幾年的文獻中[1-4]，藉由研究氧化鋅的發光機制證明氧化鋅可以應用在高效率的發光二極體。

氧化鋅為纖維鋅礦結構(wurtzite structure)，其晶格常數分別為 $a=3.2539$ Å， $c=5.2098$ Å，如圖 1.1 所示。由於氧化鋅具備寬能隙的特性，可以應用於紫外光波段之發光二極體，並且由於其熱穩定性，氧化鋅可以在較低的溫度(低於 750°C)下成長，較氮化鎵(GaN，850°C~1050°C)、碳化矽(SiC，1600°C~2500°C)低很多；這些特點使氧化鋅具備了作為各式光電元件的優點。

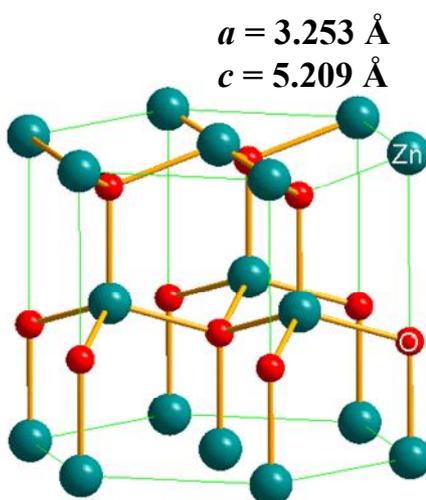


圖 1.1 氧化鋅結構圖

為了使氧化鋅應用於發光二極體元件上，提升氧化鋅發光層的發光效率是目前研究的重要課題。氧化鋅主要發出的螢光包括紫外光(UV emission~3.3 eV)及綠光(green emission~2.34 eV)。紫外光的發光機制，主要為近能隙發光，包括自由激子(free exciton, FX)、施子束縛激子(donor bound exciton, DX)、受子束縛激子(acceptor bound exciton, AX)及施子受子複合(donor-acceptor recombination, DAP)。

大部分的氧化鋅光電元件皆成長在 c 面之藍寶石基板上。藍寶石基板(Al_2O_3 , sapphire)其晶格常數分別為 $a = 4.756 \text{ \AA}$ ， $c = 12.993 \text{ \AA}$ ，如圖 1.2 所示[5]。當氧化鋅沿 c 軸方向成長時，在 a 軸方向氧化鋅和藍寶石基板之間存在著約 18%的晶格不匹配度(lattice mismatch)，所以需要利用緩衝層來降低因為晶格不匹配對結構造成的影響。氧化鎂(MgO)和藍寶石基板之間的晶格不匹配度較小(lattice mismatch: MgO/sapphire $\sim 9.1\%$ ，ZnO/MgO $\sim 8.4\%$)，因此利用氧化鎂緩衝層可以大幅降低晶格不匹配的影響，以此增進磊晶的品質[6-8]。氧化鎂為面心立方晶體結構，其晶格常數為 $a = 4.24 \text{ \AA}$ ，如圖 1.3(a)所示。氧化鎂是以(111)面從優取向(prefer orientation)成長於 c 面藍寶石基板上，氧化鎂(111)面原子排列如圖 1.3(b)。

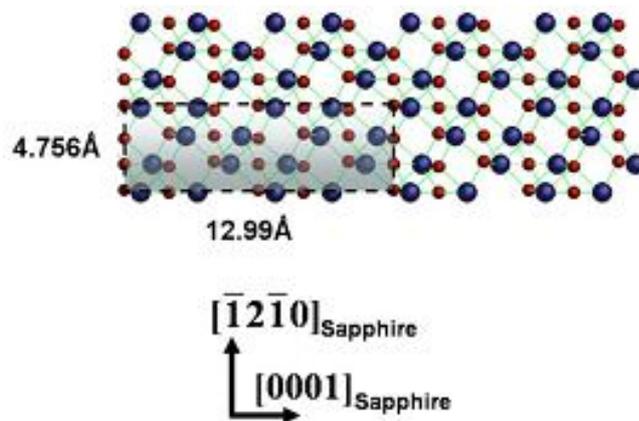


圖 1.2 藍寶石基板表面示意圖[5]

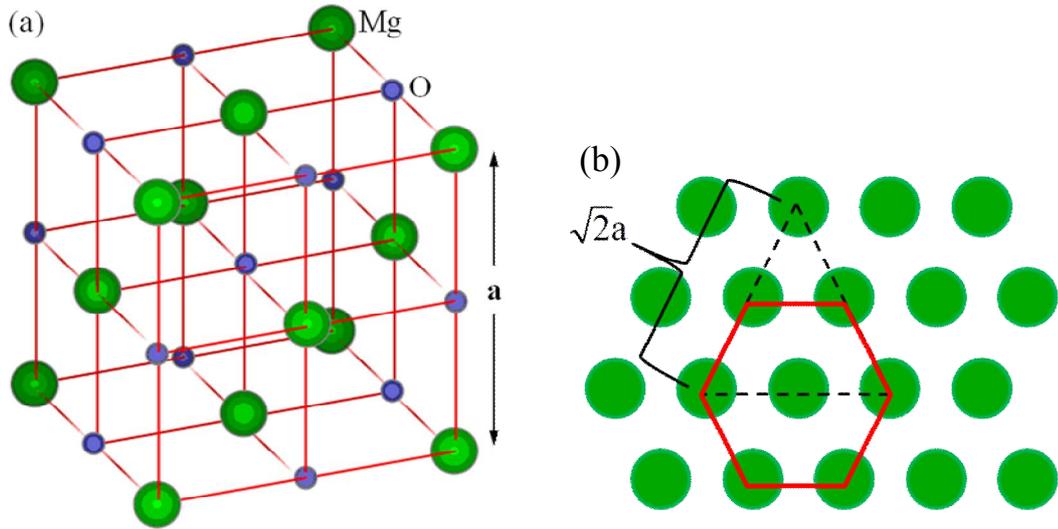


圖 1.3 (a)氧化鎂面心立方晶體結構圖(b)氧化鎂(111)面原子排列示意圖

為了侷限電子與電洞在發光層，提升發光效率，大部分發光二極體皆將發光層製作成多重量子井結構，故以氧化鋅製作的發光二極體，大多使用 ZnO/ZnMgO 多重量子井結構做為主動層(active layer)。使用 ZnO/ZnMgO 多重量子井結構可以增加激子束縛能[9-11]，由 60 meV 提高到 100 meV，使發光二極體有更高的發光效率，如圖 1.4 所示。多重量子井結構中氧化鎂鋅的鎂含量對於整體結構的激子發光波長也會有所影響，如圖 1.5 所示 [11,12]。由井寬(L_W)對波耳半徑(Bohr radius, a_B) 的比例大小可分成兩個狀況，在井寬小於波耳半徑($L_W < a_B$)時，當鎂濃度提高，能障位勢會提高，使得電子與電洞基態(ground state)能量增高，激子能量會藍移，這是由於量子侷限效應所主導，因為氧化鋅/氧化鎂鋅界面產生的內建電場所造成的紅移量較小；在井寬大於波耳半徑($L_W > a_B$)時，當鎂濃度提高，內建電場會增加，激子能量會紅移，這是由於量子侷限效應可忽略，內建電場所造成的紅移量較大[12-14]。故利用量子井結構的設計與氧化鎂鋅中鎂濃度的比例，可設計出高發光效能之氧化鋅發光元件[15-19]。

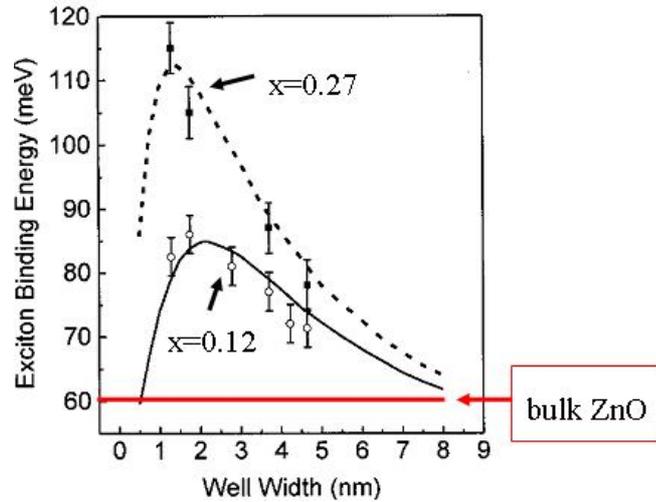


圖 1.4 激子束縛能在 ZnO/ZnMgO 多重量子井結構與井寬的關係[10]。

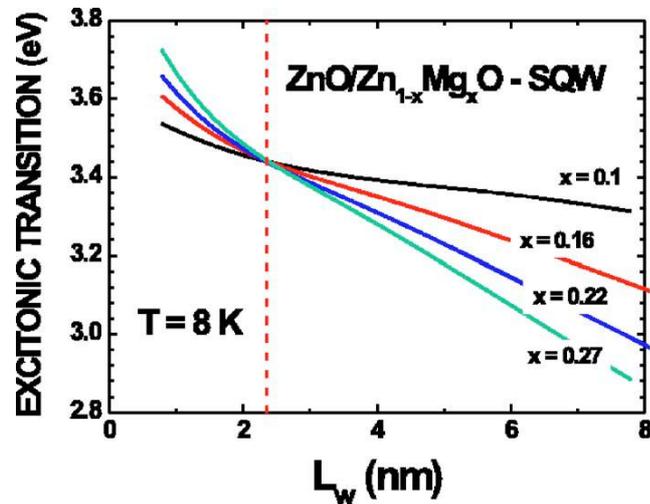


圖 1.5 ZnO/ZnMgO 量子井結構考慮不同鎂濃度的內建電場所計算的激子能量[12]。

為了應用於多重量子井結構而得到高發光效率的發光二極體，需要提升氧化鎂鋅薄膜中的鎂濃度。在文獻中，於熱穩定態下，氧化鎂在氧化鋅中的溶解度低於4 mol %，超過4 mol %則是處於熱力學亞穩定態。而有機金屬化學氣相沉積法(MOCVD)及分子束磊晶法(MBE)是在非熱穩定態下進行成長，所以可以得到較高鎂濃度的氧化鎂鋅薄膜，如Park等人利用有機金屬氣相沉積法得到鎂濃度為49%的氧化鎂鋅薄膜[20]，Wassner等人利用電漿輔助式分子束磊晶得到鎂濃度37%的氧化鎂鋅薄膜[21]。在氧化鋅中摻雜鎂元

素，可改變氧化鋅的能隙，藉此調整氧化鋅發光波長。當鎂的摻雜量增加時，氧化鋅晶格的 a 軸會逐漸增長，而 c 軸會縮短，能隙則會逐漸增加($\text{ZnO} : a = 3.2539 \text{ \AA}, c = 5.2098 \text{ \AA}, E_g = 3.3 \text{ eV}$; $\text{MgO} : a = 4.24 \text{ \AA}, E_g = 7.8 \text{ eV}, E_B = 80 \text{ meV}$)，圖1.6為能隙與鎂濃度關係，圖1.7為氧化鎂鋅薄膜晶格常數與鎂濃度關係[22]。

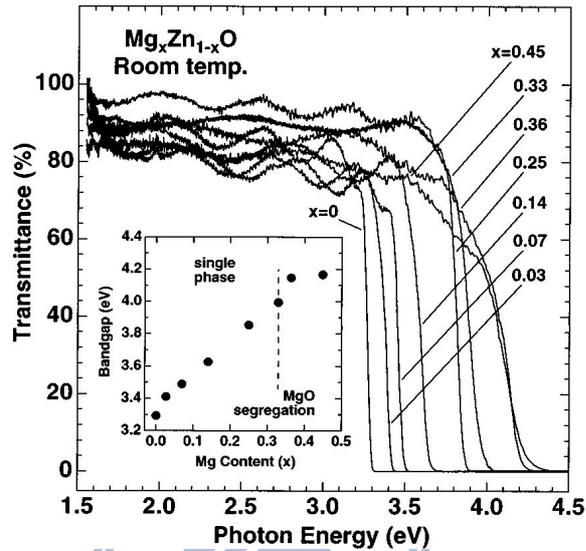


圖 1.6 氧化鎂鋅薄膜室溫穿透光譜圖，內圖為能隙與鎂濃度關係圖[22]。

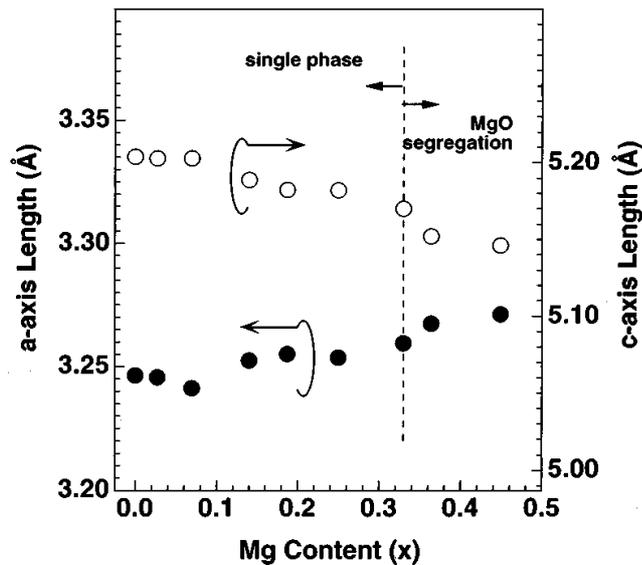


圖 1.7 氧化鎂鋅中 a 軸和 c 軸晶格常數與鎂濃度關係圖[22]。

目前製作氧化鋅為發光層的發光二極體主要的磊晶技術包括有機金屬

化學氣相沉積法(metal-organic chemical vapor deposition, MOCVD)、脈衝雷射燒蝕沉積法(pulse laser ablation deposition, PLD)及分子束磊晶法(molecular beam epitaxy, MBE)等。Kawasaki 團隊以雷射分子束磊晶(pulse laser molecular beam epitaxy)在 ScAlMgO_4 基板上製作出氧化鋅 $p-i-n$ 同質接面二極體[15]，臨界電壓為 5.4 V，如圖 1.8；Guo 等人利用脈衝雷射沉積法成長氧化鋅同質結構發光二極體[19]，起始電壓可小於一伏特。其中分子束磊晶可以成長高品質的單一磊晶層(epilayer)，對於奈米尺寸量子井(quantum well)和量子點(quantum dot)等結構的成長，也都能精確控制，並且能精準的控制成分組成，因此分子束磊晶成長的研究，受到學術及研究機構之重視。

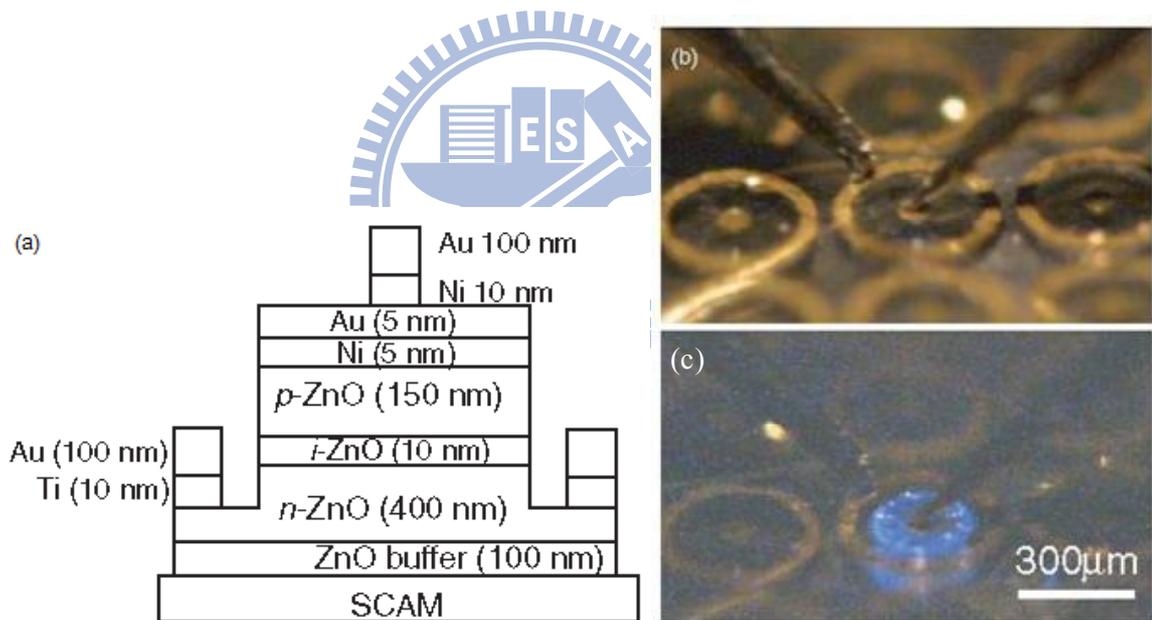


圖 1.8 日本東北大學製造之氧化鋅 $p-i-n$ 同質接面二極體。(a)氧化鋅 $p-i-n$ 同質接面二極體之橫切圖。(b)元件通電後在照明下和(c)黑暗中的光學顯微影像[15]。

為了獲得高效率的光電元件，製造高品質結構的樣品十分重要，因此必須有足夠的技術成長出具有平坦表面的高品質磊晶結構。本實驗研究氧化鋅及氧化鎂鋅磊晶薄膜成長，使之能應用於紫外波段發光二極體的發光

層，為了應用於量子井結構，並提升侷限效應，整體結構的表面型態與界面的平坦度顯得相當重要，因此研究氧化鋅及氧化鎂鋅磊晶薄膜各自的薄膜品質，表面平整度與光性是首要重點。本篇研究係利用電漿輔助式分子束磊晶法(Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy, PA-MBE)成長氧化鋅及氧化鎂鋅磊晶薄膜在 *c* 面藍寶石基板上，藉由不同的緩衝層以及退火和調變鋅/氧流量比例來研究其特性差異，並利用反射式高能量電子繞射儀(reflection high energy electron diffraction, RHEED)、光激螢光光譜(photoluminescence spectroscopy, PL)、穿透光譜(transmission spectroscopy)、掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscopy, SEM)、原子力顯微鏡(atomic force microscopy, AFM)進行樣品的物性與光性分析。



第二章 實驗設備與儀器

在此章節，介紹本論文所使用的實驗設備及樣品製備。實驗設備包括電漿輔助式分子束磊晶(Plasma-assisted molecular beam epitaxy, PA-MBE)、光激螢光光譜(Photoluminescence spectroscopy, PL)、穿透光譜(Transmission spectroscopy)、掃描式電子顯微鏡(Scanning electron microscopy, SEM)、原子力顯微鏡(Atomic force microscopy, AFM)。

2.1 電漿輔助分子束磊晶系統

分子束磊晶法是薄膜成長的重要技術之一，本實驗室系統為一超高真空系統(10^{-11} Torr)，在此環境中，可以精確控制晶體成長速率，並且藉由各自獨立的分子束源，組成不同成分的化合物半導體，適合成長幾個原子層厚的薄膜結構。例如：單一磊晶層(epilayer)、單一量子井(single quantum well)、多重量子井(multiple quantum well)、複合量子井(mixed quantum well)及量子點(quantum dot)等不同結構。

圖 2.1 為 SVT Associates 分子束磊晶系統的外觀圖示，本系統由真空系統、磊晶腔、承載腔和分析設備所組成。承載腔(loading lock chamber)屬於高真空的環境，與磊晶腔之間是由手動的閥門(intro-valve)隔開，基板即是在此經由傳輸軸(transfer rod)送入磊晶腔中。磊晶腔(growth chamber)是屬於超高真空的環境，其上方有一個基板的固定座與基板加熱器，並可旋轉。下方為分子束源。基板固定座和分子束源中間除了有主要擋板(main shutter)之外，氣動式的分子束源擋板(source shutter)將待成長的基板與分子束源相隔離。

磊晶腔包括所有分子束源元素，一個反射式高能量電子繞射裝置(reflection high energy electron diffraction, RHEED)及一個做為量測分子束流率用的熱離子真空計(hot cathode ionization gauges, beam flux monitor)。目前實驗室中有七個固態分子束源和兩個氣體分子束源，固態分子束源分別為

鋅(zinc, Zn)、鎂(magnesium, Mg)、錳(manganese, Mn)、鎘(cadmium, Cd)、
硒(selenium, Se)、碲(tellurium, Te)、氯化鋅($ZnCl_2$)。藉由加熱的方式控制分子束源的流量，達到預期的成份控制。氣體分子束源為氧氣和氮氣，是高純度氣體利用射頻電漿子源(RF-plasma source)進行解離產生。磊晶過程中以反射式高能量電子繞射裝置觀察高能量的電子經過晶格繞射後的圖形即時監控磊晶的品質。

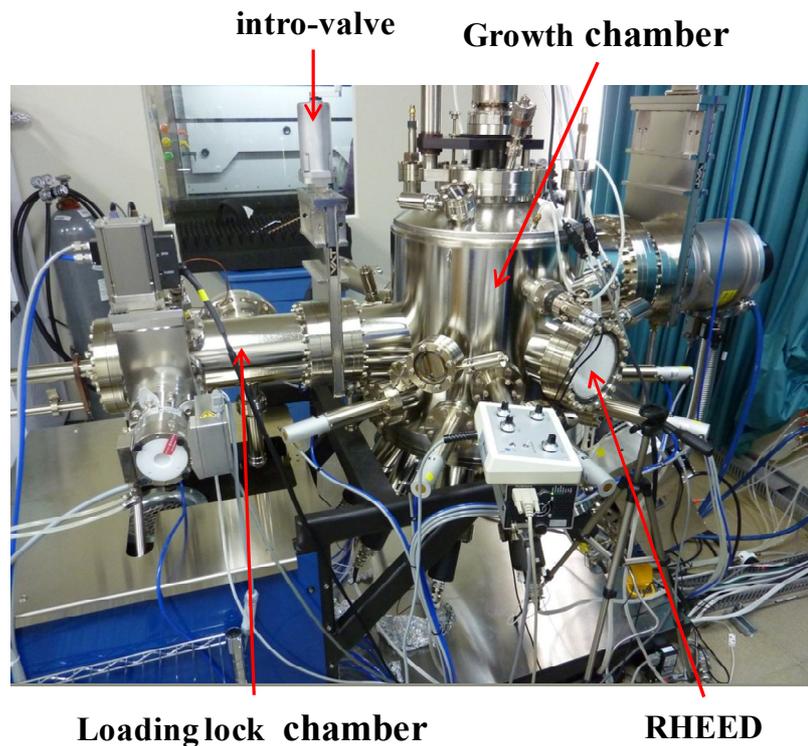


圖 2.1 分子束磊晶系統

2.2 樣品製備

2.2.1 樣品的前置及後續處理

圖 2.2 為本論文的實驗流程。在本實驗中所研究的樣品皆成長在 c 軸方向(0001)的藍寶石(Al_2O_3)基板上。在抽風櫃中，將基板完全浸入丙酮中，超音波震盪清洗 5 分鐘，去除表面有機物質和油脂，接著以去離子水震盪清洗 5 分鐘，去除表面殘留的丙酮和有機物質，利用氮氣吹乾基板，將基板完全浸入濃度配比為硫酸：磷酸= 3：1 的混和酸中，在 $160^\circ C$ 下清洗 15 分

鐘，去除表面氧化物，最後以去離子水沖釋殘餘混和酸。使用適量的鈦將基板固定於 2 吋大的基板座上，基板座的材質為金屬鉬(molybdenum block)。

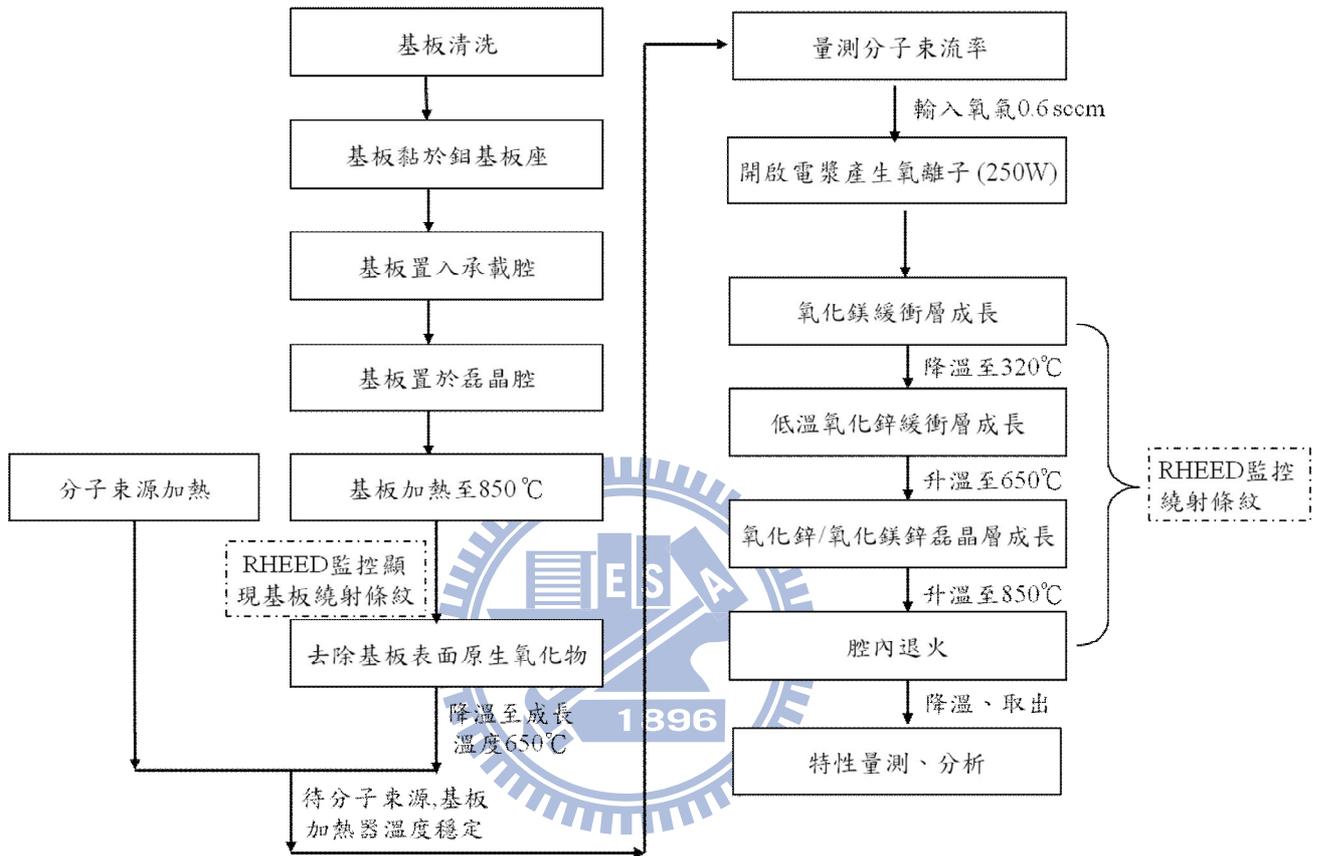


圖 2.2 以分子束磊晶成長氧化鋅及氧化鎂鋅磊晶薄膜的實驗流程圖

開啟基板加熱器和分子束源加熱器，將基板溫度升至 850°C，以熱處理方式除去表面原生氧化物(desorption)，同時觀察反射式高能量電子繞射裝置(RHEED)的螢幕，觀察到線狀的繞射條紋，確認基板表面原生氧化物已去除，隨即將基板從 850°C 降至預設的磊晶溫度。基板升降溫同時將鋅和鎂緩慢加熱至所預設的溫度。氧氣則以流率 0.6 sccm 輸入，配合電漿產生器功率 250 Watt，對氧氣進行裂解，產生氧離子束。

當預設溫度達到穩定時，並以熱離子真空計量測各分子束源的流率，隨後開啟主要擋板，開始磊晶。在磊晶過程中，隨時利用反射式高能量電子

繞射裝置監控晶體成長的表面形態及磊晶品質。

2.2.2 氧化鋅薄膜成長

使用分子束磊晶系統在藍寶石(0001)基板上成長氧化鋅磊晶薄膜。依照成長方式分為兩種系列。首先成長一層氧化鎂和一層氧化鋅做為緩衝層，以降低氧化鋅薄膜和基板之間的晶格不匹配，再針對氧化鋅緩衝層進行熱退火(annealing)改善緩衝層平整度。第一系列樣品 C362 的氧化鋅緩衝層成長溫度為 650°C，接著進行 850°C 的熱退火，隨後在緩衝層上成長氧化鋅磊晶薄膜，最後進行約 5 分鐘 850°C 的熱退火。第二系列樣品 C328、C331 和 C333 的氧化鋅緩衝層的成長溫度為 320°C，接著進行 650°C 的熱退火，隨後在緩衝層上成長氧化鋅磊晶薄膜，最後進行約 5 分鐘 850°C 的熱退火，使 RHEED 呈現線狀，確認提升表面平整度。在通氧的環境下進行熱退火，緩衝層在氧流率為 0.6 sccm 下，氧化鋅磊晶薄膜在氧流率為 1.2 sccm 下。

氧化鋅磊晶層改變不同鋅/氧流量比例成長在緩衝層上。在固定氧電漿流率、功率(氧氣流率 0.6 sccm，電漿產生器功率 250 W)的條件下，藉由改變鋅流量來調變鋅/氧的流量比例，第一系列的鋅流量為 1.6×10^{-7} Torr，第二系列的鋅流量為 1.3×10^{-7} Torr~ 2.9×10^{-7} Torr。氧化鋅薄膜磊晶參數如表 2.1，第一系列的結構圖如圖 2.3，第二系列的結構圖如圖 2.4。磊晶過程中，磊晶腔的壓力維持在 1.5×10^{-5} Torr~ 1.7×10^{-5} Torr 之間。

成長完的樣品隨後進行光激螢光光譜及穿透光譜量測。氧化鋅磊晶薄膜的厚度及表面型態是由掃描式電子顯微鏡(Scanning electron microscopy, SEM)和原子力顯微鏡(Atomic force microscopy, AFM)量測，分析並比較結果。

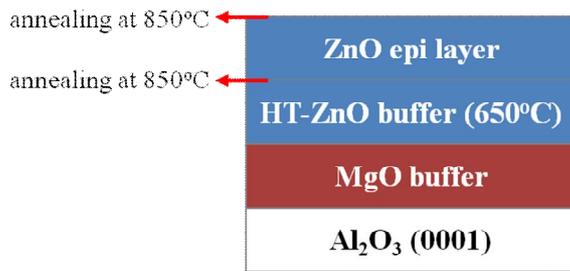


圖 2.3 具高溫緩衝層之氧化鋅薄膜結構圖

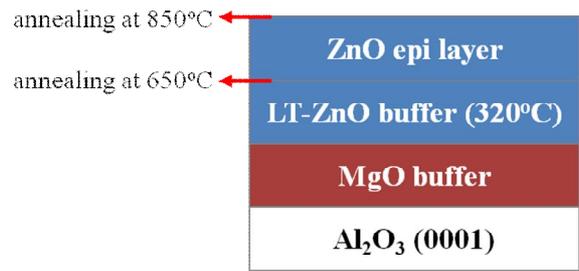


圖 2.4 具低溫緩衝層之氧化鋅薄膜結構圖

表 2.1 氧化鋅薄膜參數表

	Growth temperature (°C)			Zn flux (Torr)	Mg flux (Torr)	O ₂ plasma (sccm/W)	Thickness (nm)
	film	MgO buffer	ZnO buffer				
C362	650	650	650	1.6×10^{-7}	4.0×10^{-8}	0.6/250	116
C328	650	650	320	2.9×10^{-7}	1.4×10^{-8}	0.6/250	245
C331	650	650	320	1.5×10^{-7}	2.7×10^{-8}	0.6/250	116
C333	650	650	320	1.3×10^{-7}	1.2×10^{-8}	0.6/250	113

2.2.3 氧化鎂鋅薄膜成長

利用分子束磊晶系統成長氧化鎂鋅磊晶薄膜在藍寶石(0001)基板上。成長方式同氧化鋅磊晶薄膜，藉由緩衝層降低基板和氧化鎂鋅之間的晶格不匹配，經由在通氧環境下的熱退火提升氧化鋅緩衝層和薄膜的平整度。不同濃度的氧化鎂鋅磊晶薄膜成長在緩衝層上。固定氧電漿流率、功率(氧氣流率 0.6 sccm，電漿產生器功率 250 W)的條件，藉由調變鎂/鋅的比例，改變鎂的摻雜量，成長不同濃度的氧化鎂鋅薄膜。鋅流量為 1.6×10^{-7} Torr~ 1.8×10^{-7} Torr，鎂流量為 1.5×10^{-8} Torr~ 2.3×10^{-8} Torr，氧化鎂鋅薄膜磊晶參數如表 2.2，結構圖如圖 2.5。磊晶腔的壓力維持在 1.5×10^{-5} Torr~ 1.7×10^{-5} Torr 之間。

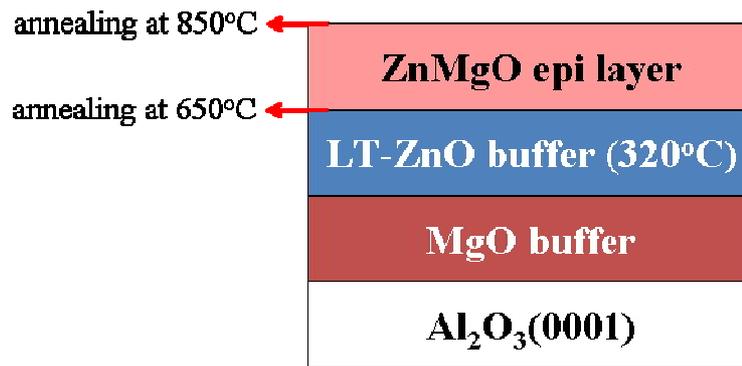


圖 2.5 氧化鎂鋅薄膜結構圖

表 2.2 氧化鎂鋅薄膜參數表

	Growth temperature (°C)			Zn flux (Torr)	Mg flux (Torr)	O ₂ plasma (sccm/W)	Thickness (nm)	X (%)
	film	MgO buffer	ZnO buffer					
C342	650	650	320	1.8×10^{-7}	1.5×10^{-8}	0.6/250	108	3.8
C343	650	650	320	1.6×10^{-7}	2.1×10^{-8}	0.6/250	104	11.5
C345	650	650	320	1.6×10^{-7}	2.3×10^{-8}	0.6/250	86.5	13.2

成長完的樣品隨後進行光激螢光光譜及穿透光譜量測。氧化鎂鋅磊晶薄膜的厚度及表面型態是由掃描式電子顯微鏡和原子力顯微鏡量測，分析並比較結果。

2.3 量測儀器與原理

2.3.1 光激螢光

光激螢光是利用光子的能量大於半導體能隙的雷射光入射到半導體的樣品上，將電子從半導體的價帶(valence band)激發到傳導帶(conduction band)。大部份的電子電洞對分為三種再結合過程：(1)電子-電洞對只藉由庫倫作用力束縛在一起，形成自由激子(free exciton, FX)。(2)與中性或帶電受子(accepter)形成束縛激子(A^0X , A^+X)。(3)與中性或帶電施子(donor)形成束縛

激子(D^0X, D^+X)。也可能是伴隨聲子的自由激子($FX-nLO$)、施子的電子與價帶的電洞結合、傳導帶的電子與受子的電洞結合，以及施子的電子與受子的電洞結合(DAP)所放出的光激螢光。上述過程所放出的能量為近能隙能量，如圖 2.6。除此，也有可能藉由自由電子(電洞)躍遷到深層雜質能階而放出螢光，此躍遷所放出的能量較能隙小很多。偵測激子再結合後所放出的螢光，藉以分析半導體材料的激子躍遷以及各種深淺雜質能階等。

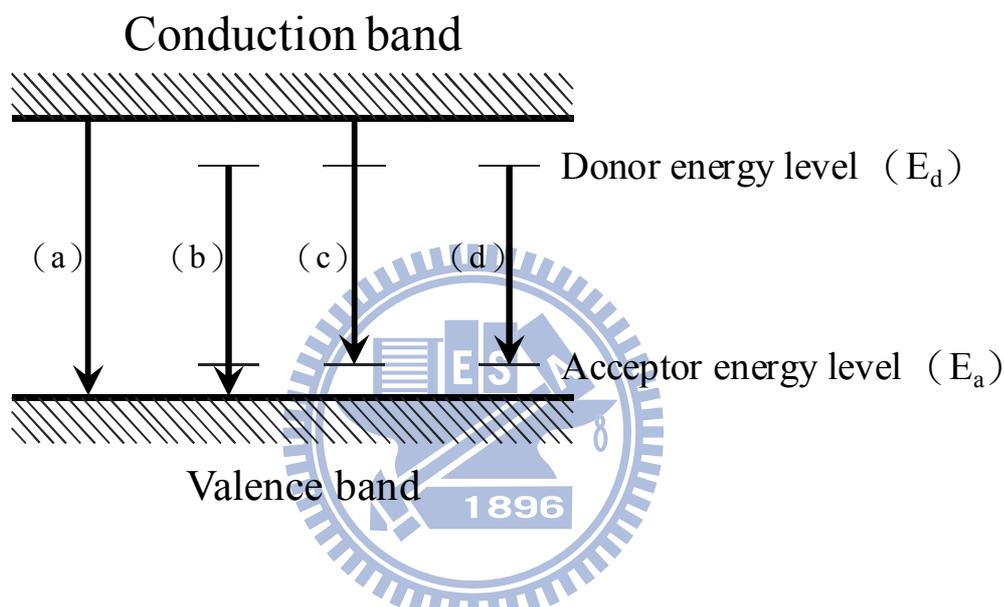


圖 2.6 光激螢光近能隙發光示意圖

本實驗中所使用的光激螢光光譜量測系統配置如圖 2.7。量測時所使用的激發光源為氦-鎘雷射(He-Cd laser)，其波段為 325 nm。經由透鏡 L_1 將雷射光聚焦於樣品上，再將光激螢光藉由透鏡 L_2 、 L_3 收集聚焦，通過 325 nm 的 long pass filter 後進入光譜儀中。光訊號以 iHR550 之光譜儀，及電荷耦合元件(LN₂-cooled charge-coupled device, CCD)來偵測接收光譜訊號。本實驗所選用之光柵(grating)為 2400 groves/mm，其最小解析度為 0.3 meV。最後經由電腦繪出光激螢光光譜圖。

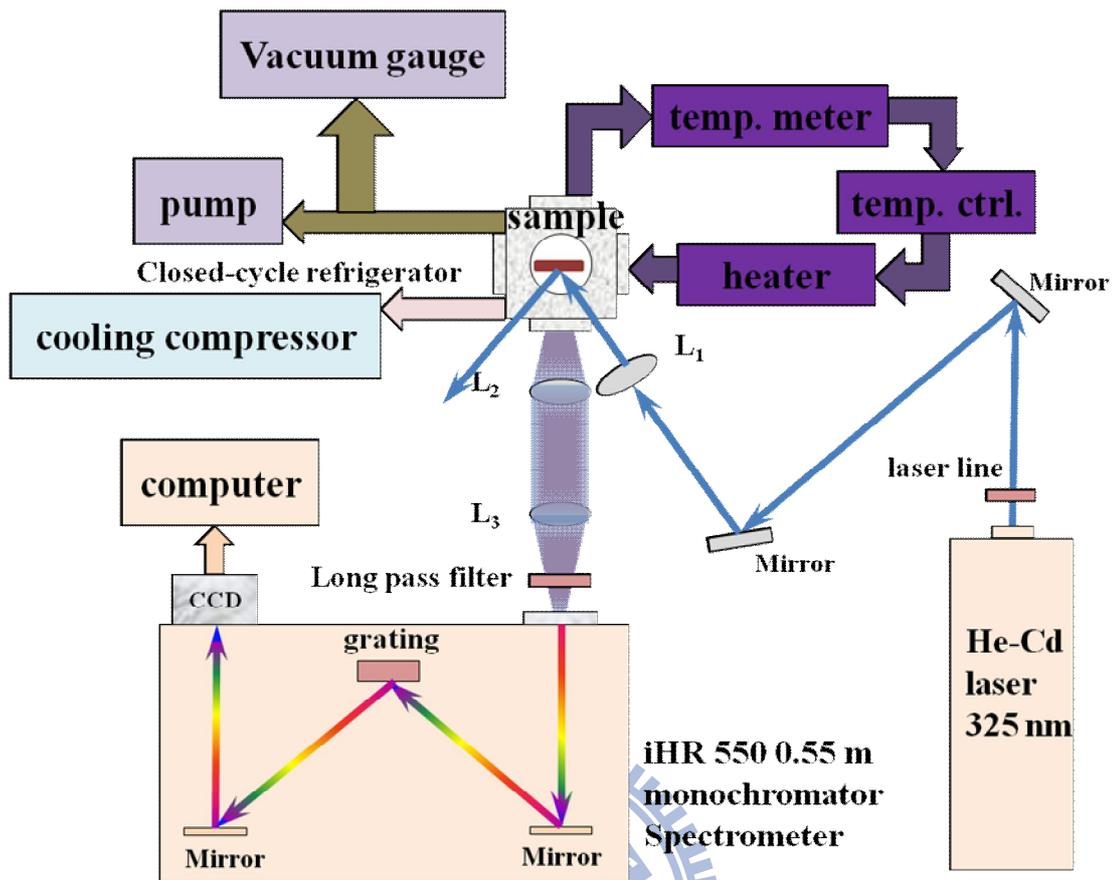


圖 2.7 光激發光譜量射系統

2.3.2 穿透光譜

本實驗中所使用的穿透光譜量測系統配置如圖 2.8。量測時所使用的光源為一個寬能帶的氙燈(Xe lamp)。經由透鏡 L_1 將光源聚焦於樣品上，再將樣品的穿透光藉由透鏡 L_2 、 L_3 收集聚焦。光訊號以 iHR550 之光譜儀，及電荷耦合元件(LN₂-cooled charge-coupled device, CCD)來偵測接收光譜訊號。

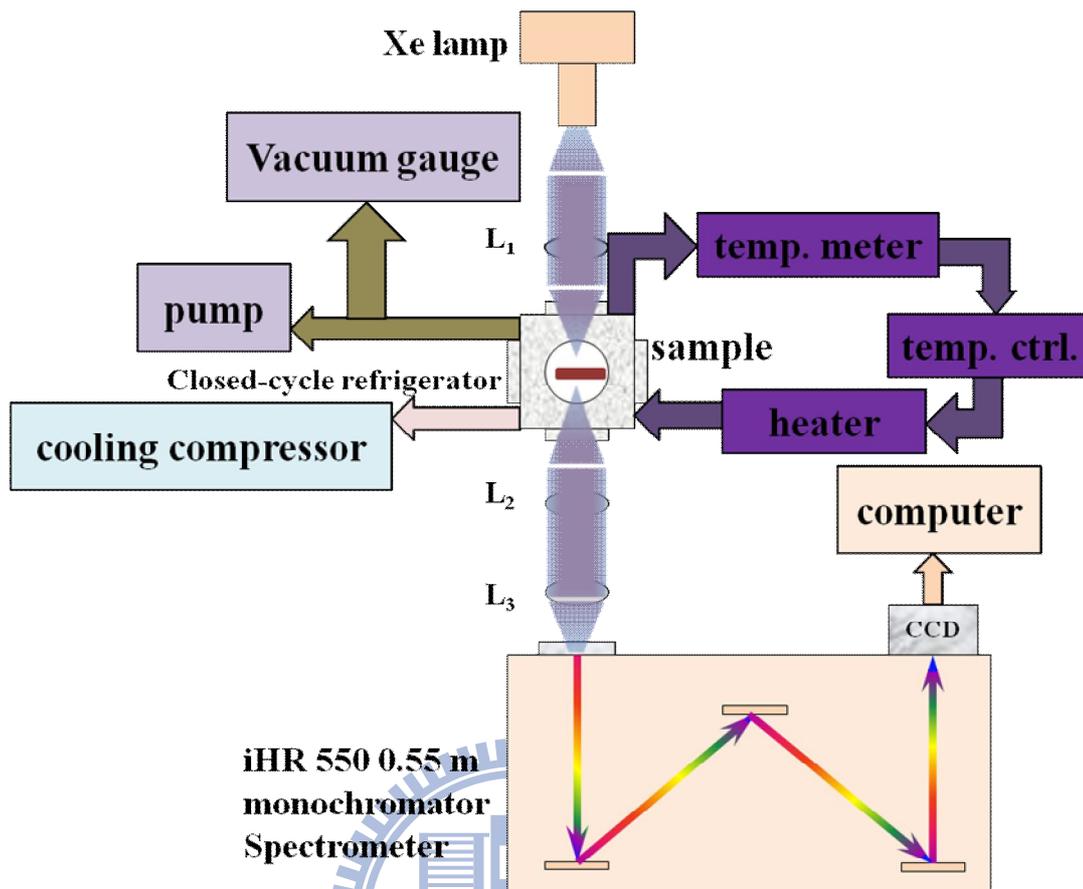


圖 2.8 穿透光譜量測系統

2.3.3 掃描式電子顯微鏡

掃描式電子顯微鏡主要是用來觀察試片的表面型態與厚度。電子束照射在試片上會產生二次電子、吸收電子、歐傑電子、穿透電子、繞射電子、背向散射電子、非彈性碰撞電子、特性 X 光、螢光等。掃描式電子顯微鏡主要是偵測二次電子和背向散射電子，只有距離試片表面 50 \AA 範圍內的二次電子才有機會脫離表面而被偵測到，二次電子的數量也會受到樣品表面起伏影響，這些電子經偵測器偵測後，將訊號放大處理，最後由螢幕輸出影像。偵測電子示意圖如圖 2.9(a)。因此透過二次電子影像(secondary electron image, SEI)可以觀察到試片表面的表面型態。

掃描式電子顯微鏡中，聚束鏡(condenser lens)用來將電子槍所發射出的電子束縮小 $10 \sim 10,000$ 倍。聚束鏡下方的物鏡(objective lens)則是再將電子束縮小並聚焦在試片上。末端透鏡上裝有掃描線圈，其主要是用來偏折電

子束，使其在試片上能做二維空間的掃描，並且此掃描器與陰極射線(CRT)上掃描同步。由於掃描線圈上的電流與顯像管的電流是同步的，所以試片表面上任一點產生的訊號和顯像管相互對應，因此試片表面的形貌、特徵等，可藉由同步成像的方式一一表現出來。

本實驗中所使用的 JEOL JSM 7001F 掃描式電子顯微鏡量測系統如圖 2.9(b)。是利用電子槍產生的電子束在約 0.5~30 KV 的電壓加速作用下產生影像。經由包含三個電磁透鏡所組成的聚焦系統，使電子束聚集成一微小的電子束而照射到試片表面上，當電子束打在樣品上會產生二次電子(secondary electron)和背向散射電子(backscattered electron)。這些電子被偵測器偵測後，訊號經由放大器送至 CRT，在螢幕上呈現影像。

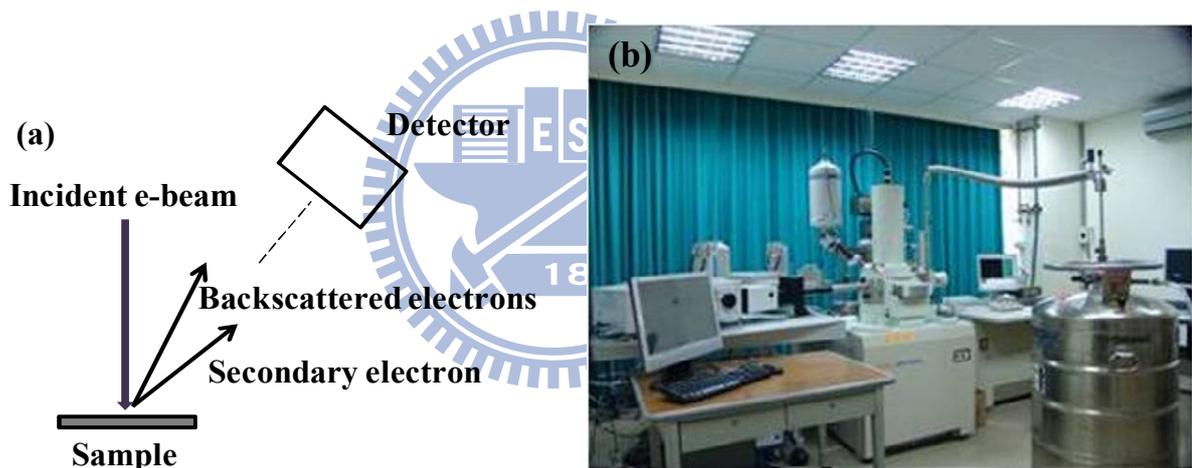


圖 2.9 (a)示意圖 (b)掃描式電子顯微鏡系統

2.3.4 原子力顯微鏡

原子力顯微鏡是在一九八五年由 IBM 公司的 Binnig 與史丹佛大學的 Quate 開發出的，利用探針針尖和欲測樣本之間的凡得瓦力(Van Der Waals force)作用的強弱，得知樣本表面起伏高低和幾何形狀。其樣本可為導體或非導體，因此解決了穿隧式電子顯微鏡(Scanning tunneling microscopy, STM)在量測上材料的限制。原子力顯微鏡具有原子級解像能力，可應用於多種材料表面檢測，並能在真空、氣體或液體環境下操作。原子力顯微鏡主要

是利用針尖和樣本之間的原子作用力，使懸臂樑產生細微位移，以測得表面結構形狀，其中最常用的距離控制方式微光束偏折技術。

原子力顯微鏡可操作模式可分為接觸式、非接觸式(輕敲式)及間歇接觸式三大類，若要獲得真正原子解析度，必須以非接觸式的操作模式在真空環境下方能得到。目前原子力顯微鏡的應用十分廣泛，包括表面形貌量測、粗糙度分析及生醫樣品檢測等。原子力顯微鏡利用原子間的凡得瓦作用力量測原理如圖 2.10。

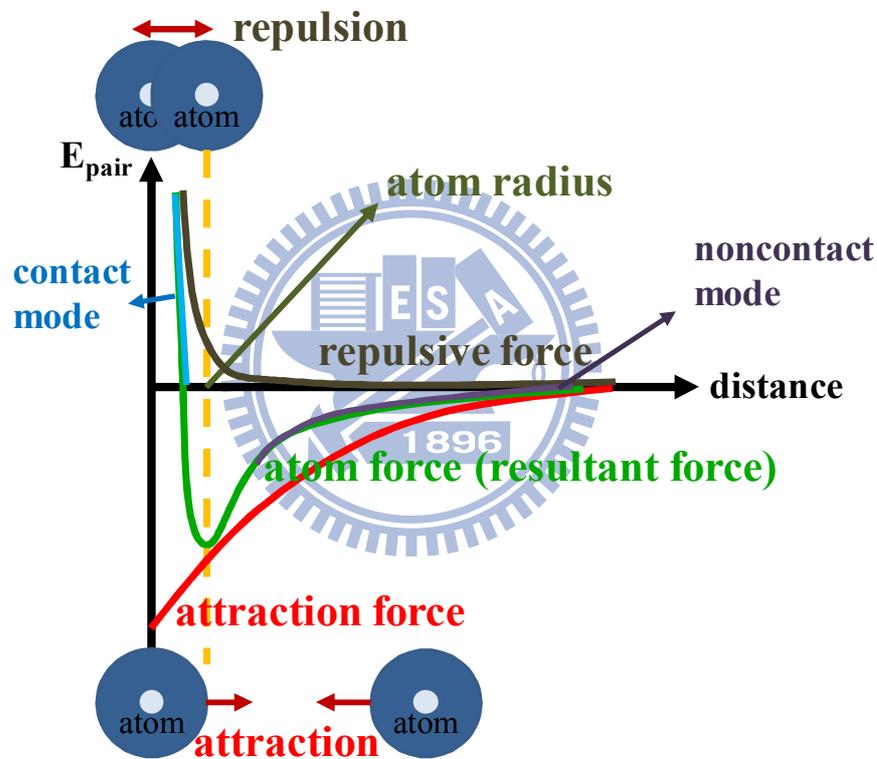


圖 2.10 原子力顯微鏡作用原理

在原子力顯微鏡系統中，可以分成三個部分：

1. 偵測力量部分(Force sensing part): 在系統中所要感測的力為原子之間的凡得瓦力，原子力顯微鏡系統中是使用微小懸桿(cantilever)來感測原子之間力的變化量。懸桿有一定規格，這些規格依樣品特性和操作模式選擇不同的探針規格。

2. 偵測位置部分(Position sensing part)：在原子力顯微鏡系統中，當探針與樣品之間有了交互作用力後，會使懸桿擺動，所以當雷射照射在懸桿末端時，其反射光位置會因為懸桿擺動而有所變化，造成偏移量。在整個系統中是依靠位置感測光偵測器(position sensitive photodetector, PSPD)將偏移量紀錄下，並轉換成電的信號，以供系統做訊號處理。
3. 回饋系統(Feedback system)：在系統中將訊號經由 PSPD 取入後，在回饋系統中會將此訊號當作回饋信號，做為內部調整。當懸桿受到交互作用而擺動，雷射在擺動形成時，其反射光的位置會改變造成偏移量，此時 PSPD 會記錄此偏移量，此信號也會傳給回饋系統，做適當調整，最後再將樣品的表面特性以影像方式呈現出來。本實驗所使用的原子力顯微鏡系統架構示意圖如圖 2.11，在大氣壓力下使用輕敲模式量測，其空間解析度小於 10 nm。利用已知光柵進行系統校正後，進行樣品量測。

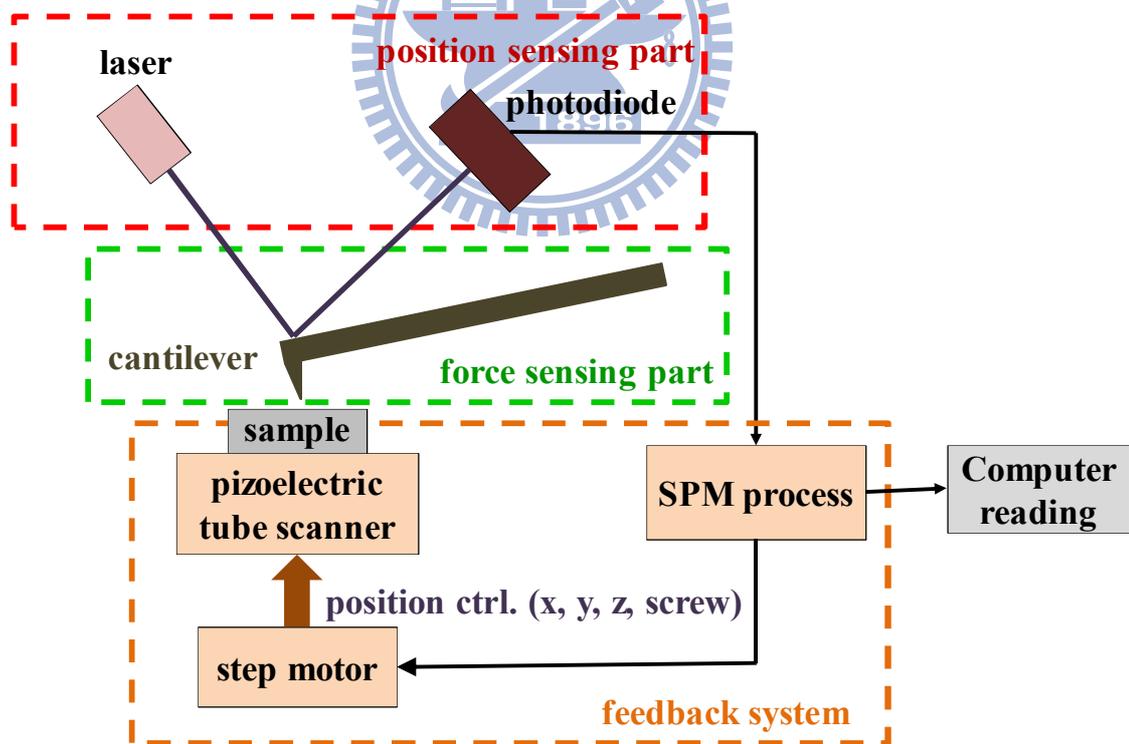


圖 2.11 原子力顯微鏡系統架構示意圖

第三章 結果與討論

3.1 氧化鋅薄膜

3.1.1 薄膜成長

為了比較緩衝層溫度對於氧化鋅磊晶層結構上的影響，成長了兩種樣品，分別為 C331 與 C362。C331 與 C362 樣品之成長條件均相同，唯氧化鋅緩衝層成長溫度有差異，其氧化鋅緩衝層成長溫度 C331 為低溫 320°C，C362 為高溫 650°C。成長過程均由 RHEED 進行監控，如圖 3.1.1。氧化鎂緩衝層的 RHEED 圖案呈現線狀(streaky pattern)，可參閱圖 3.1.1(b)，RHEED 圖案為線狀指出有二維成核(2D nucleation)在此階段發生，這是由於氧化鎂與氧終止(oxygen terminated)的藍寶石基板表面之間的界面能量(interface energy)低的關係，容易以二維方式進行成核[7]。(c)為氧化鋅緩衝層的 RHEED 圖案。(d)是氧化鋅磊晶薄膜的 RHEED 圖案，可看出在高溫緩衝層上成長的氧化鋅磊晶薄膜 RHEED 圖案呈現較明顯的點狀(spotty pattern)，顯示薄膜表面較不平整。圖 3.1.1(e)為對氧化鋅磊晶薄膜熱退火後的 RHEED 圖案，進行約 5 分鐘的熱退火，熱退火後，低溫緩衝層上成長的氧化鋅磊晶薄膜 RHEED 圖案由亮點變成細長的線狀，指出表面原子的遷移使表面型態改善[23]，說明熱退火對於磊晶薄膜的粗糙度有所改善。藉由原子力顯微鏡進行粗糙度量測，C331 均方根粗糙度(RMS roughness)為 0.5 nm，C362 為 1.2 nm，可知利用低溫緩衝層所成長之薄膜的表面平整度較佳，如圖 3.1.2 與表 3.1 所示。

除了變化緩衝層成長溫度外，為了得到更佳的面平整度，我們改變鋅流量成長一系列樣品。為了確保改變鋅流量而還能擁有好的薄膜品質，需在氧豐富的環境成長薄膜，我們藉由掃描式電子顯微鏡量測薄膜厚度確認氧豐富的成長模式。結果顯示當鋅流量由 1.3×10^{-7} Torr 增加至 2.9×10^{-7} Torr，成長速率由 0.1 Å/s 提升至 0.2 Å/s，表示成長速率與鋅流量為正相關，確認為氧豐富的成長模式。

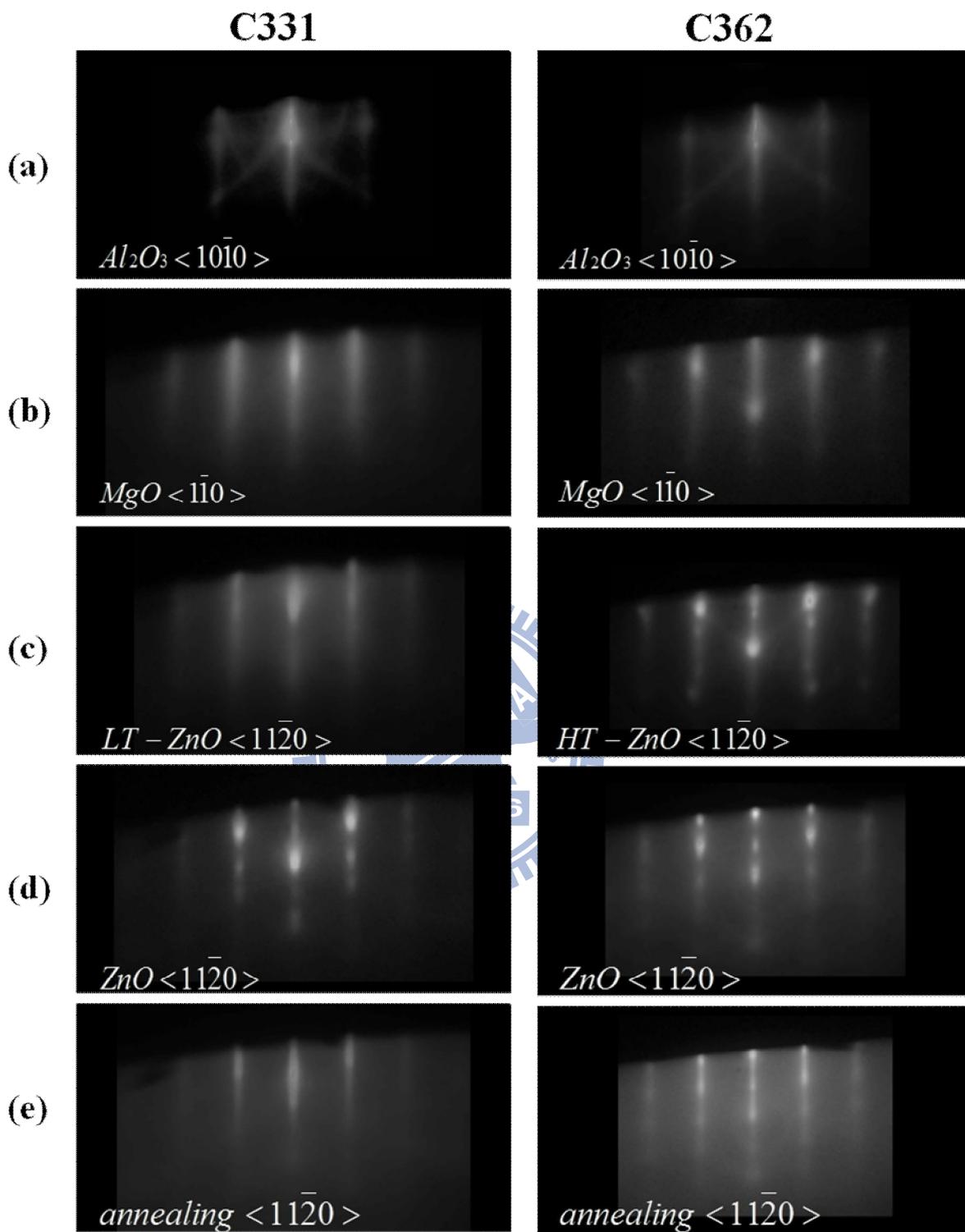


圖 3.1.1 RHEED 影像，比較氧化鋅磊晶薄膜(左)C331 和(右)C362 在成長各階段表面型態的演化：(a)去氧化後的藍寶石基板。(b)氧化鎂緩衝層。(c)氧化鋅緩衝層，C331 為低溫(320°C)成長，C362 為(650°C)成長。(d)在緩衝層上成長的氧化鋅磊晶薄膜熱退火前和(e)退火後。

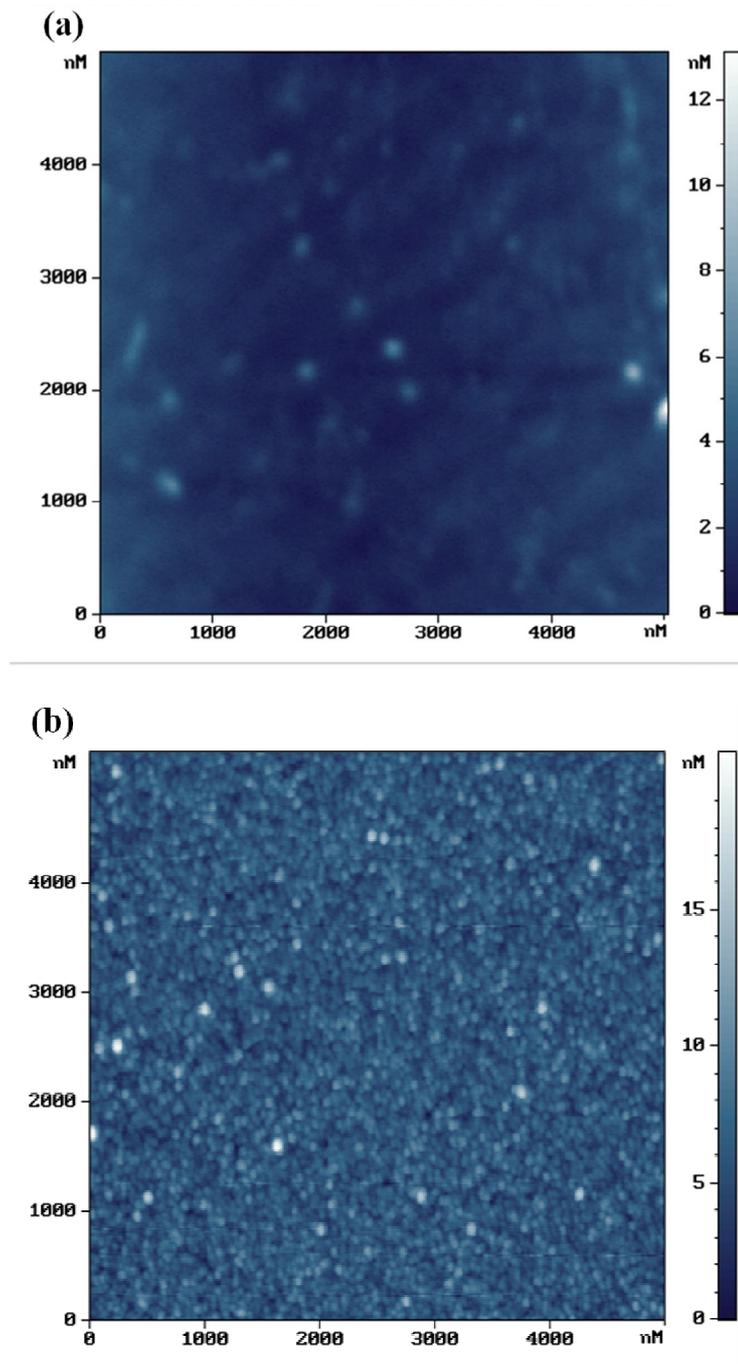


圖 3.1.2 氧化鋅磊晶薄膜之原子力顯微鏡影像，緩衝層溫度變化對磊晶薄膜粗糙度比較：(a)樣品 C331 低溫緩衝層。(b)樣品 C362 高溫緩衝層。

表 3.1 緩衝層溫度對氧化鋅磊晶薄膜粗糙度比較

ZnO buffer temp.	650°C	320°C
Roughness (nm)	1.2	0.5

3.1.2 表面型態分析

為了探討氧化鋅磊晶薄膜表面型態與鋅流量的關係，成長一系列樣品，C328、C331 與 C333，分別改變氧化鋅磊晶薄膜的鋅流量，其餘成長條件均相同。由原子力顯微鏡量測結果可知，在固定氧流量下，改變鋅流量也會影響其表面型態。由文獻可知，在氧豐富(O-rich)環境下，鋅原子的擴散長度較長，且擴散長度會隨鋅分子束的流量上升而上升[24]。而由文獻可知，擴散長度越長，意即在成長初期鋅原子具備較大動能移到平面上已成核的位置再結合，如圖 3.1.3 所示。故成核顆粒較大，表面較粗糙[25-27]。圖 3.1.4 為氧化鋅磊晶薄膜表面粗糙度及成長速率與鋅流量關係。在目前的樣品當中，最佳的樣品其表面粗糙度約為 0.5 nm。

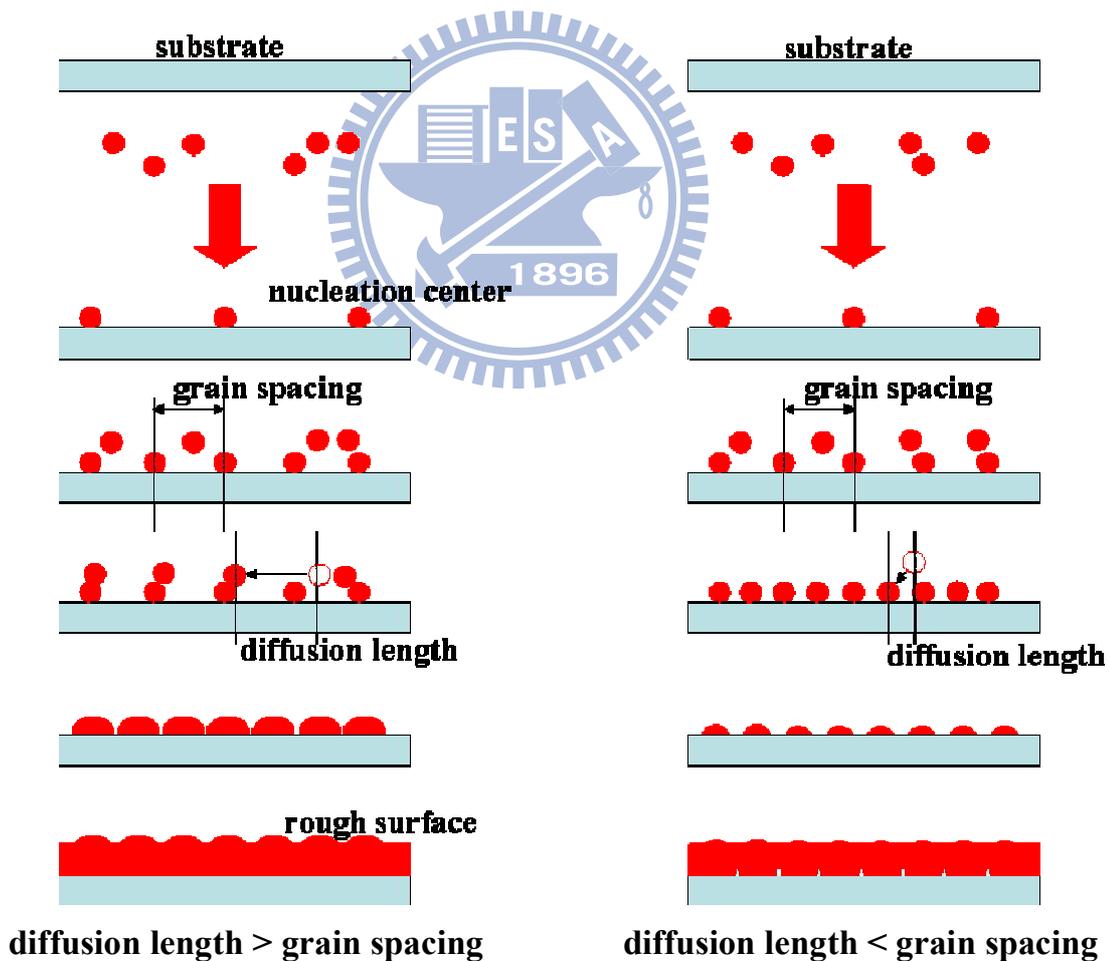


圖 3.1.3 擴散長度與薄膜表面型態關係示意圖。

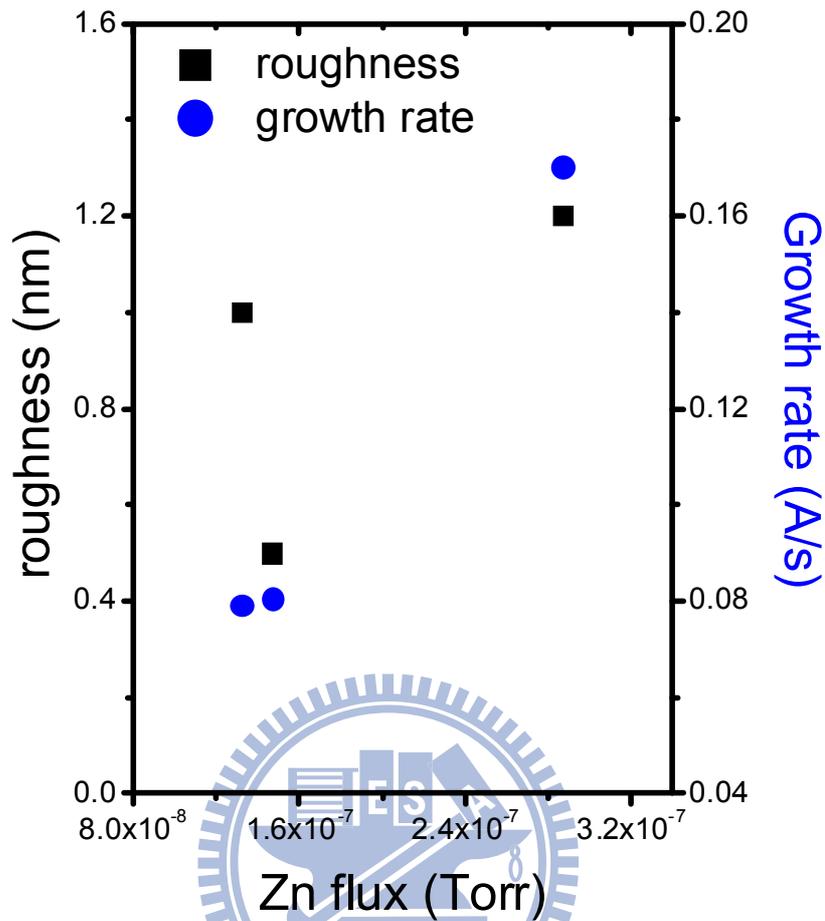


圖 3.1.4 低溫緩衝層氧化鋅磊晶薄膜之表面粗糙度與鋅流量關係圖

3.1.3 光性分析

圖 3.1.5 為成長在低溫緩衝層上的氧化鋅磊晶薄膜樣品(C331)與成長在高溫緩衝層上的樣品(C362)的低溫光激螢光譜圖。圖中的訊號都已被定義，C331 樣品和 C362 樣品訊號由中性施子束縛激子(D^0X)訊號主導[28]。由圖 3.1.5 可知，成長在低溫緩衝層上的磊晶薄膜，具有極佳的光性，中性施子束縛激子訊號半高寬僅 4.7 meV。與目前已發表文獻最佳的樣品相比[6]，僅多了約 2 meV，顯示其品質優異，也說明低溫緩衝層不僅使磊晶薄膜平整度改善，也使薄膜品質有所提升。圖 3.1.6 為成長在低溫緩衝層上的氧化鋅磊晶薄膜樣品(C331)與成長在高溫緩衝層上的樣品(C362)的室溫光激螢光譜圖。

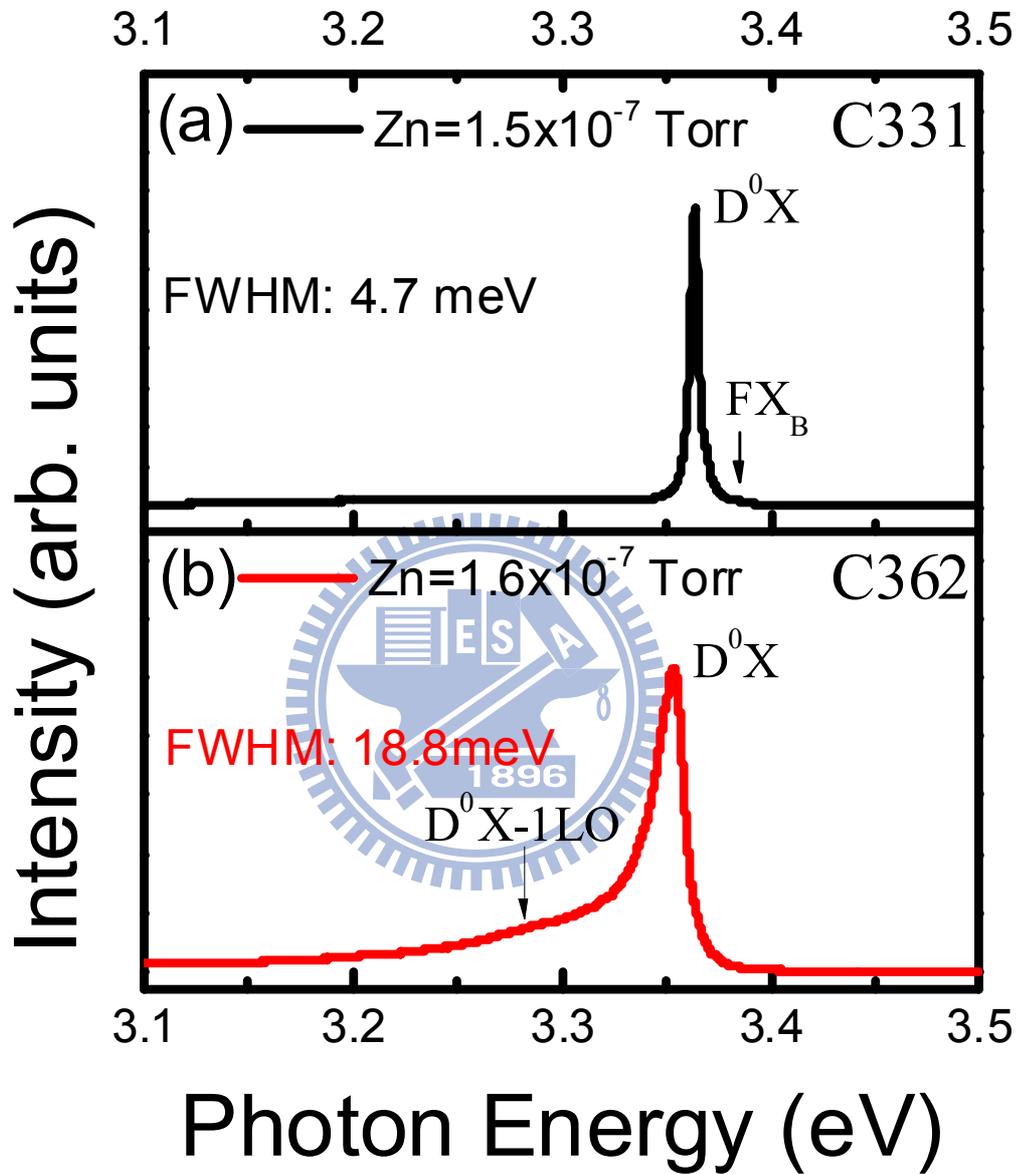


圖 3.1.5 氧化鋅磊晶薄膜的低溫(10 K)光激發光譜圖。低溫緩衝層對磊晶薄膜光性比較：(a)低溫緩衝層。(b)高溫緩衝層。

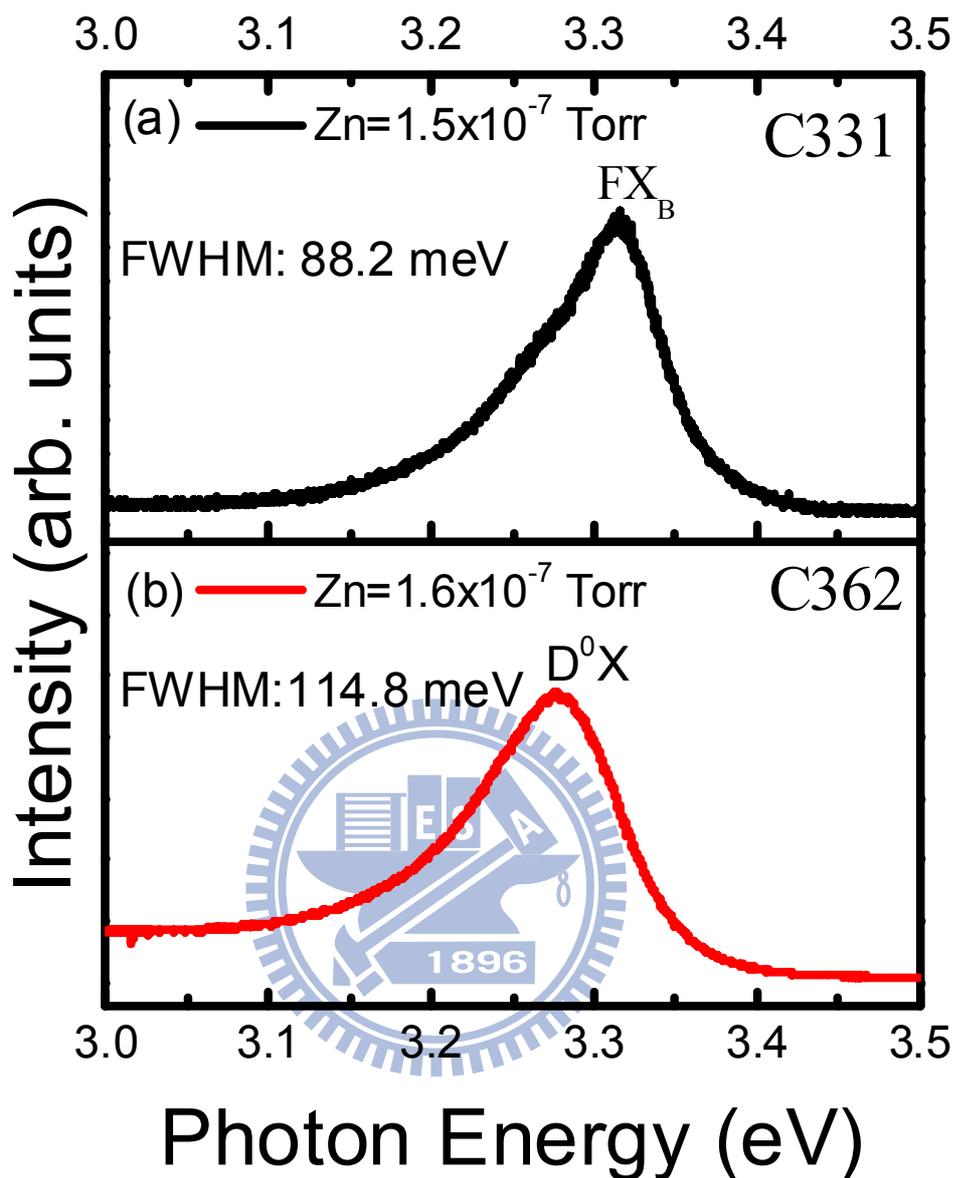


圖 3.1.6 氧化鋅磊晶薄膜的室溫(300 K)光激螢光譜圖。低溫緩衝層對磊晶薄膜光性比較：(a)低溫緩衝層。(b)高溫緩衝層。

圖 3.1.7 為(a)成長在低溫緩衝層上的樣品 C331 和(b)成長在高溫緩衝層上的樣品 C362 的變溫光激螢光譜圖，由 10 K 到 300 K。兩個樣品在 10 K 時分別由中性施子束縛激子主導，皆因能隙與溫度的關係而一路紅移。C331 在 120 K 時由自由激子 B 主導發光至室溫；C362 一路由中性施子束縛激子主導發光至室溫。圖 3.1.8 光激螢光強度對溫度關係可以看到具備較高品質之 C331 樣品，其活化能(activation energy)較小，因為活化能與雜質束縛能

或載子/激子侷限能有正向關係[21]，所以當活化能增加，說明其具有更大的雜質束縛能或載子/激子侷限能。圖 3.1.9 光激螢光訊號能量對溫度關係，可以看到每個訊號皆符合 Vashini-fitting。

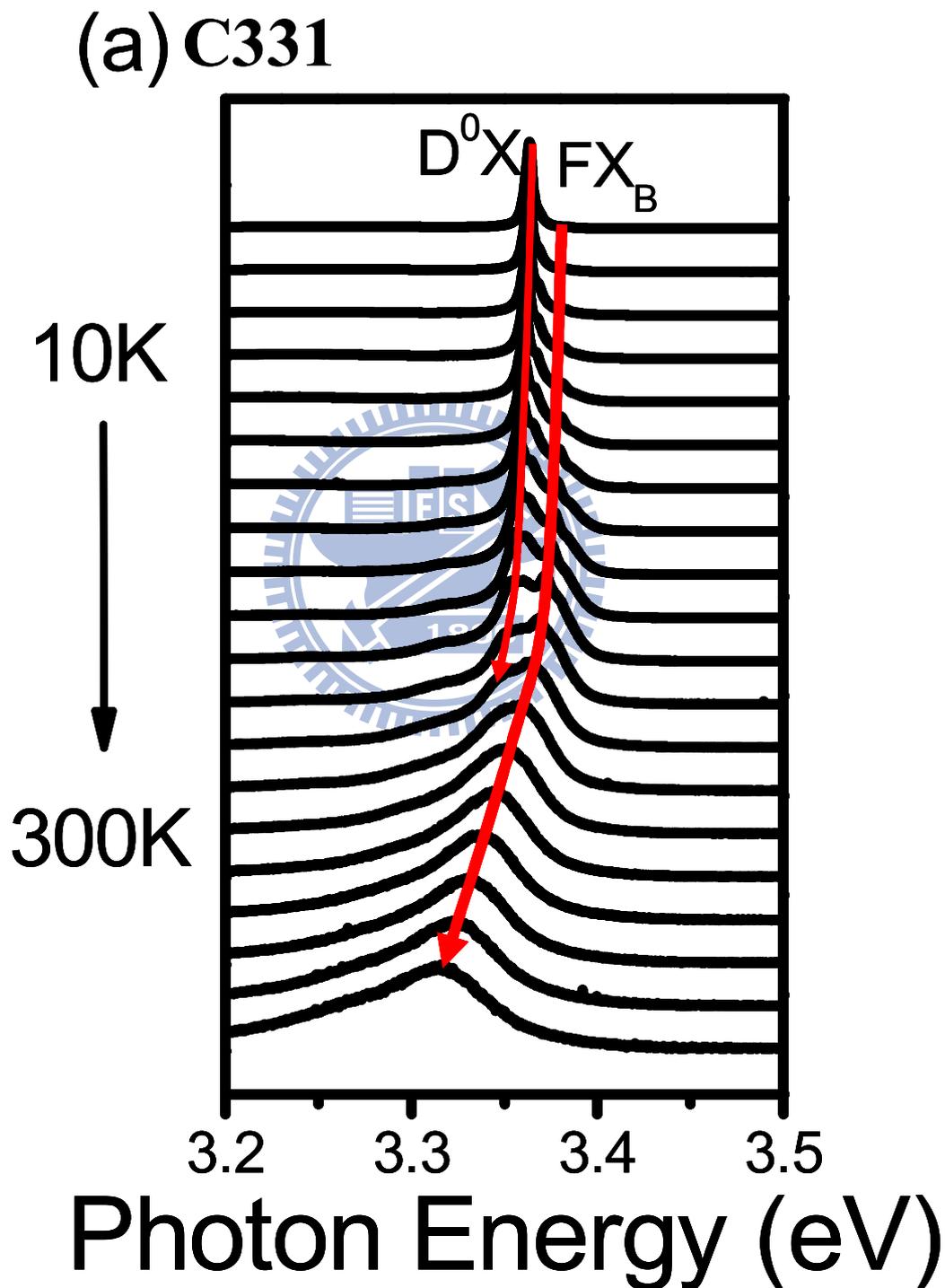


圖 3.1.7 變溫光激螢光譜圖：(a)在低溫緩衝層上成長之氧化鋅磊晶薄膜。

(b) C362

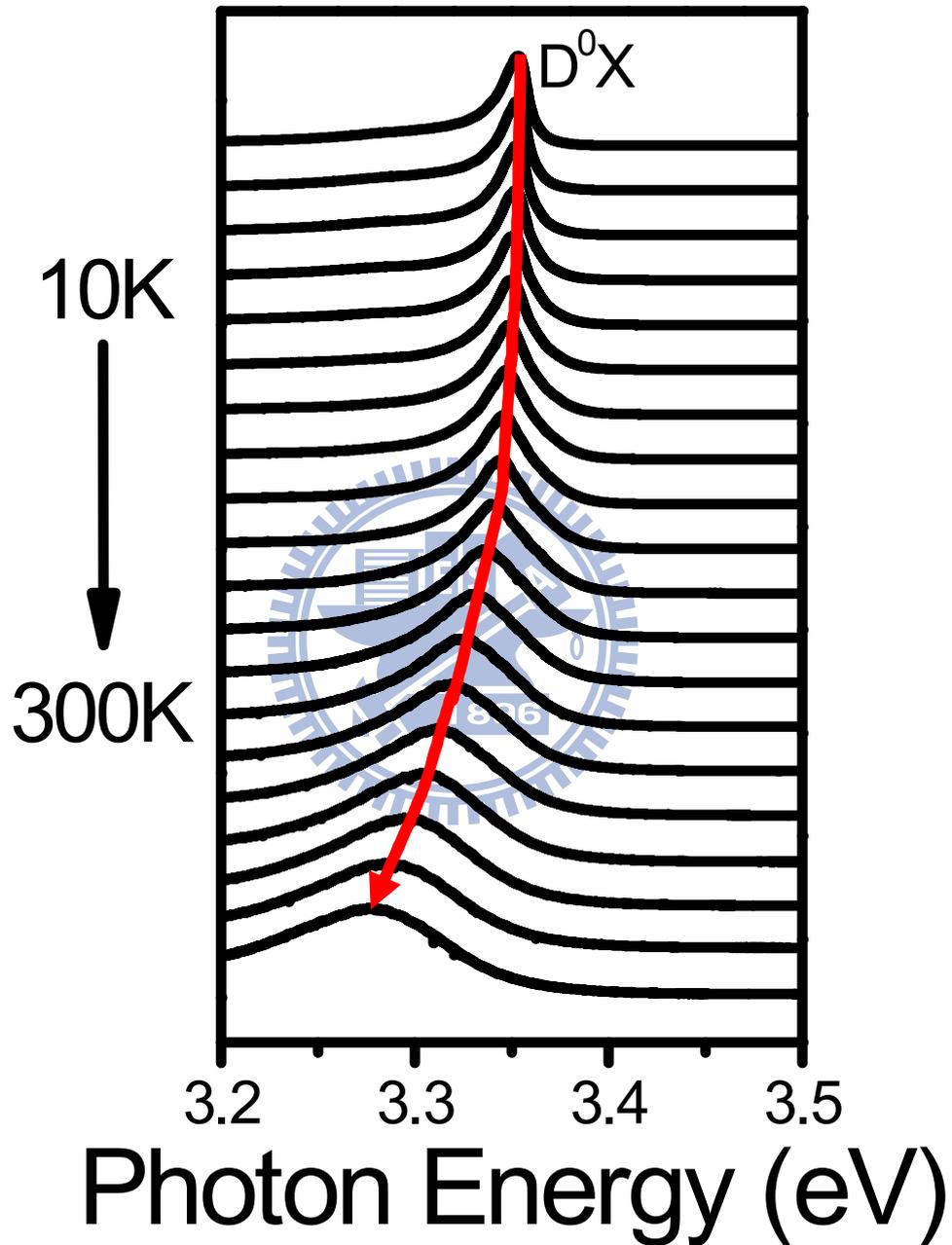


圖 3.1.7 變溫光激發光譜圖：(b)在高溫緩衝層上成長之氧化鋅磊晶薄膜。

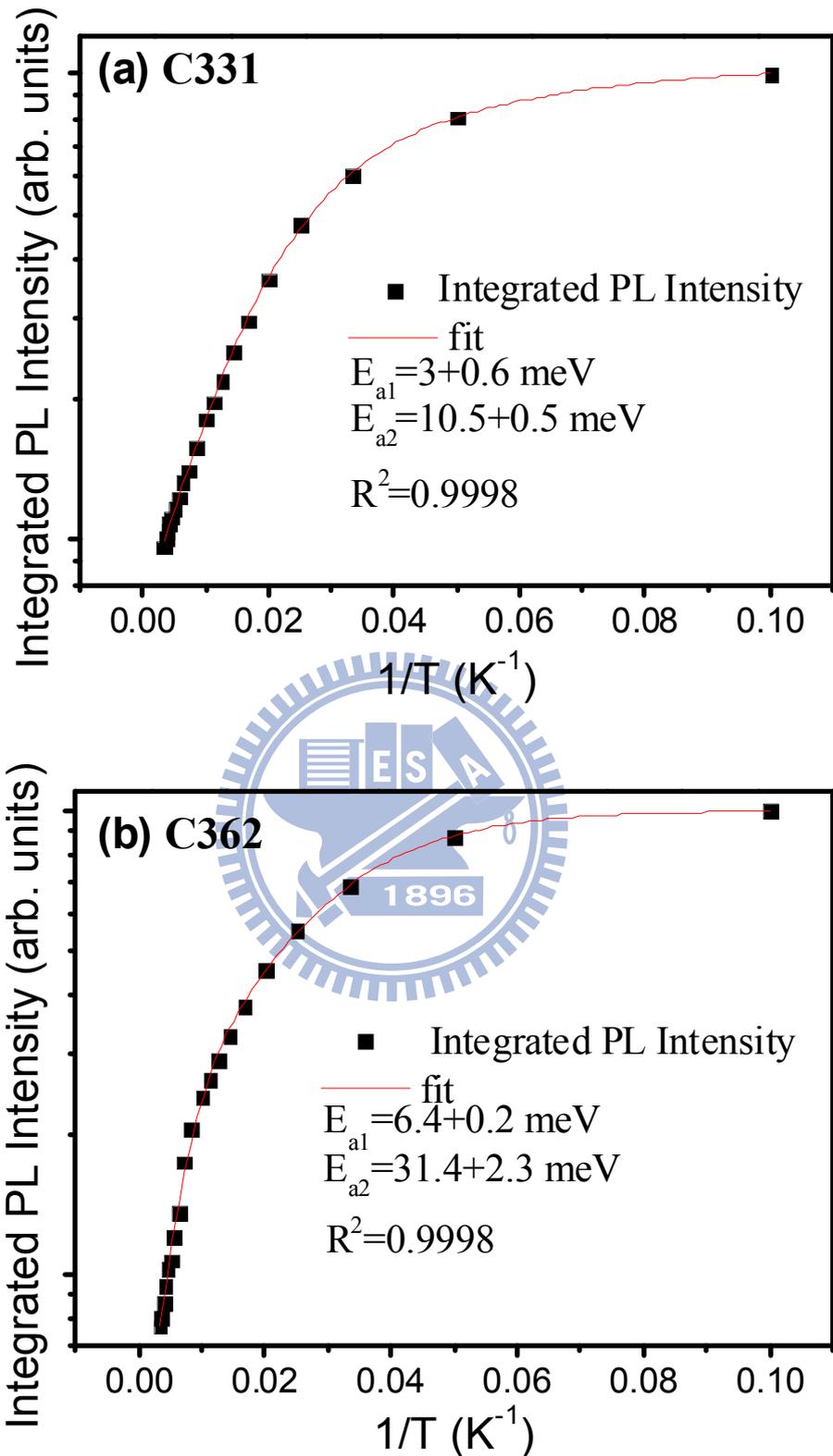


圖 3.1.8 光激螢光強度對溫度關係：(a)在低溫緩衝層上成長之氧化鋅磊晶薄膜。(b)在高溫緩衝層上成長之氧化鋅磊晶薄膜。

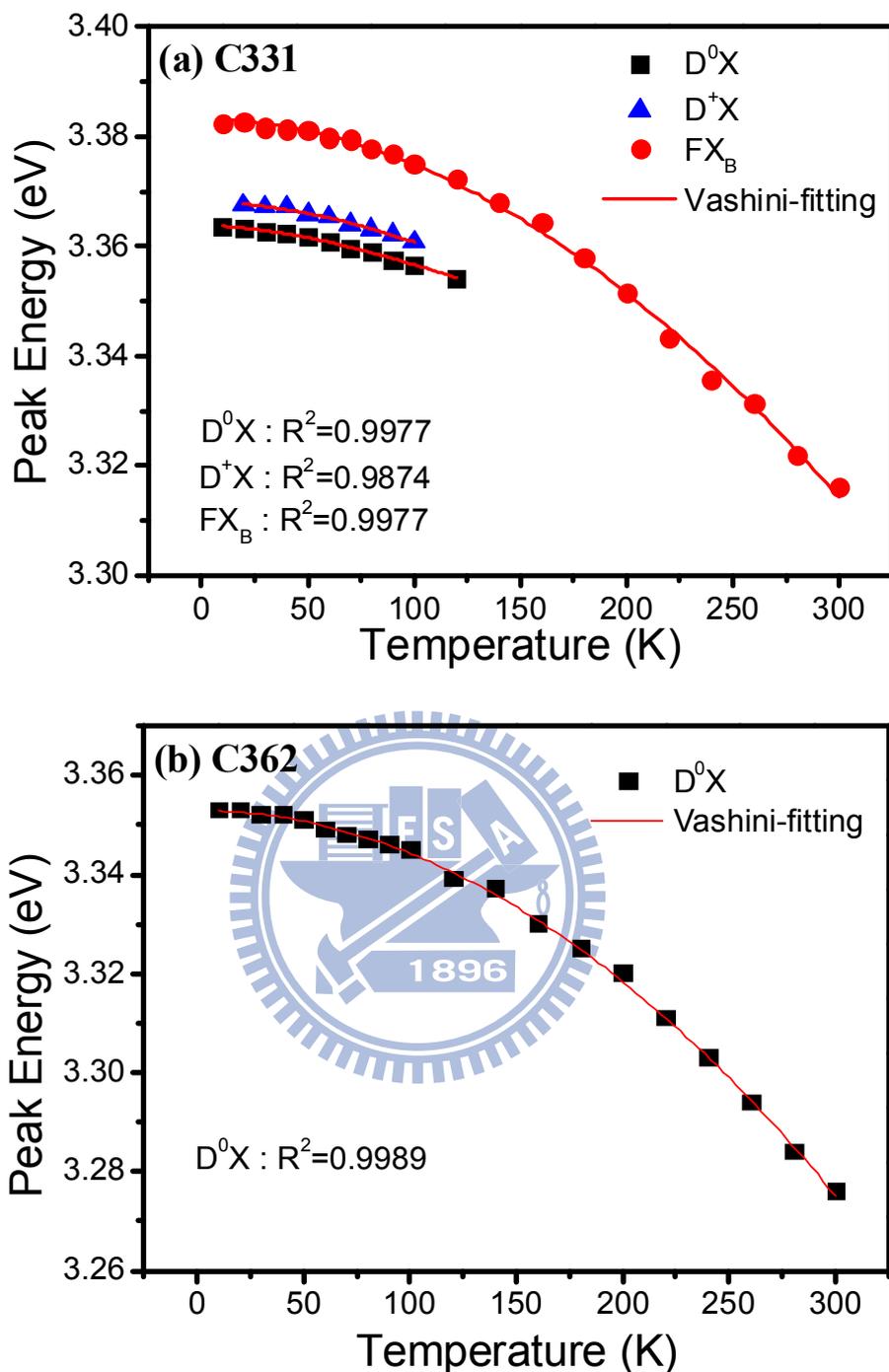


圖 3.1.9 光激螢光訊號能量對溫度關係：(a)在低溫緩衝層上成長之氧化鋅磊晶薄膜。(b)在高溫緩衝層上成長之氧化鋅磊晶薄膜。

而使用低溫緩衝層成長一系列不同鋅流量之樣品，並對其作低溫光激螢光光譜，結果如圖 3.1.10，圖中的訊號都已被定義。圖 3.1.10 中訊號皆為中性施子束縛激子訊號主導。從圖 3.1.10 都可以看到當鋅/氧流量比改變時，

對其光學特性和品質會有所影響，其半高寬有所差異，在鋅流量為 1.5×10^{-7} Torr 時，有最窄的半高寬 4.7 meV。在鋅流量為 2.9×10^{-7} Torr 和 1.5×10^{-7} Torr 的樣品中均可以看見自由激子(FX)訊號。圖 3.1.11 為此系列室溫光激螢光譜圖。在鋅流量為 2.9×10^{-7} Torr 和 1.5×10^{-7} Torr 的樣品半高寬為 80 多 meV，再度證明為高品質之氧化鋅磊晶薄膜。

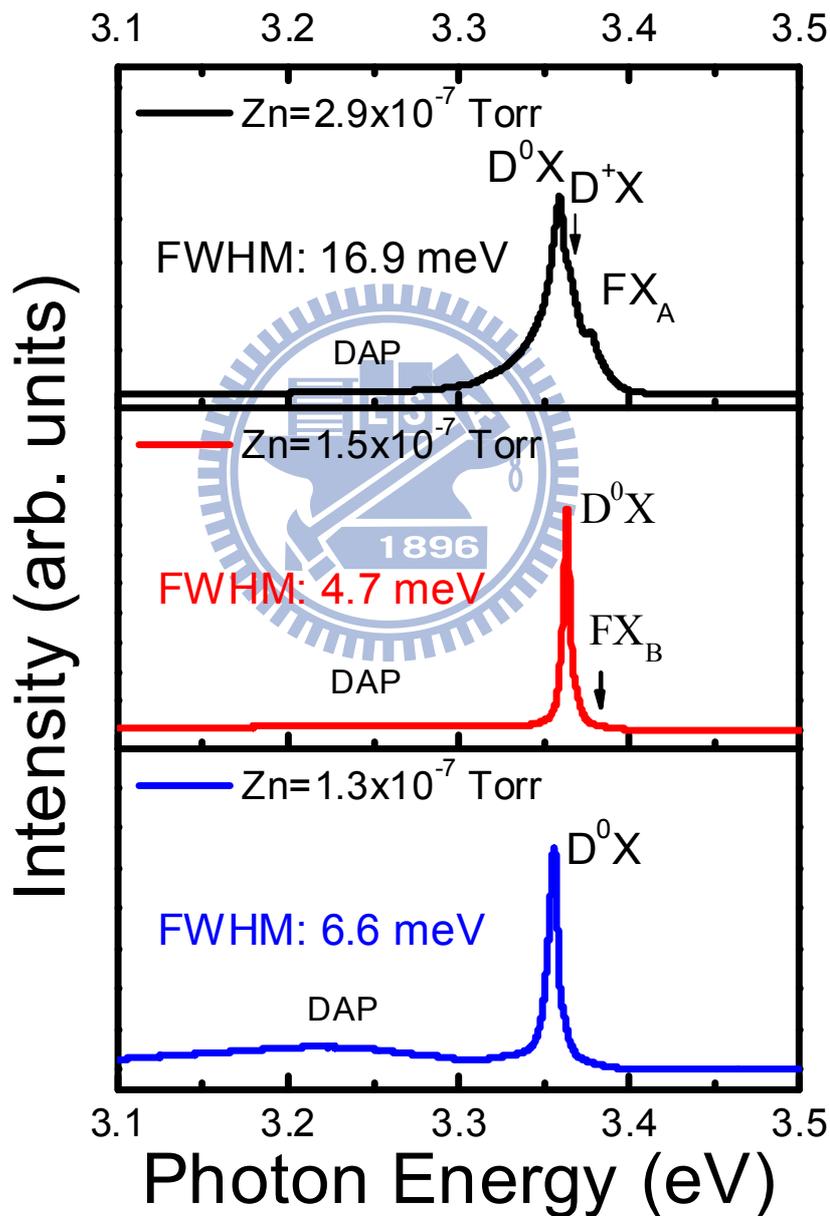


圖 3.1.10 低溫緩衝層之氧化鋅磊晶薄膜的低溫(10 K)光激螢光譜圖

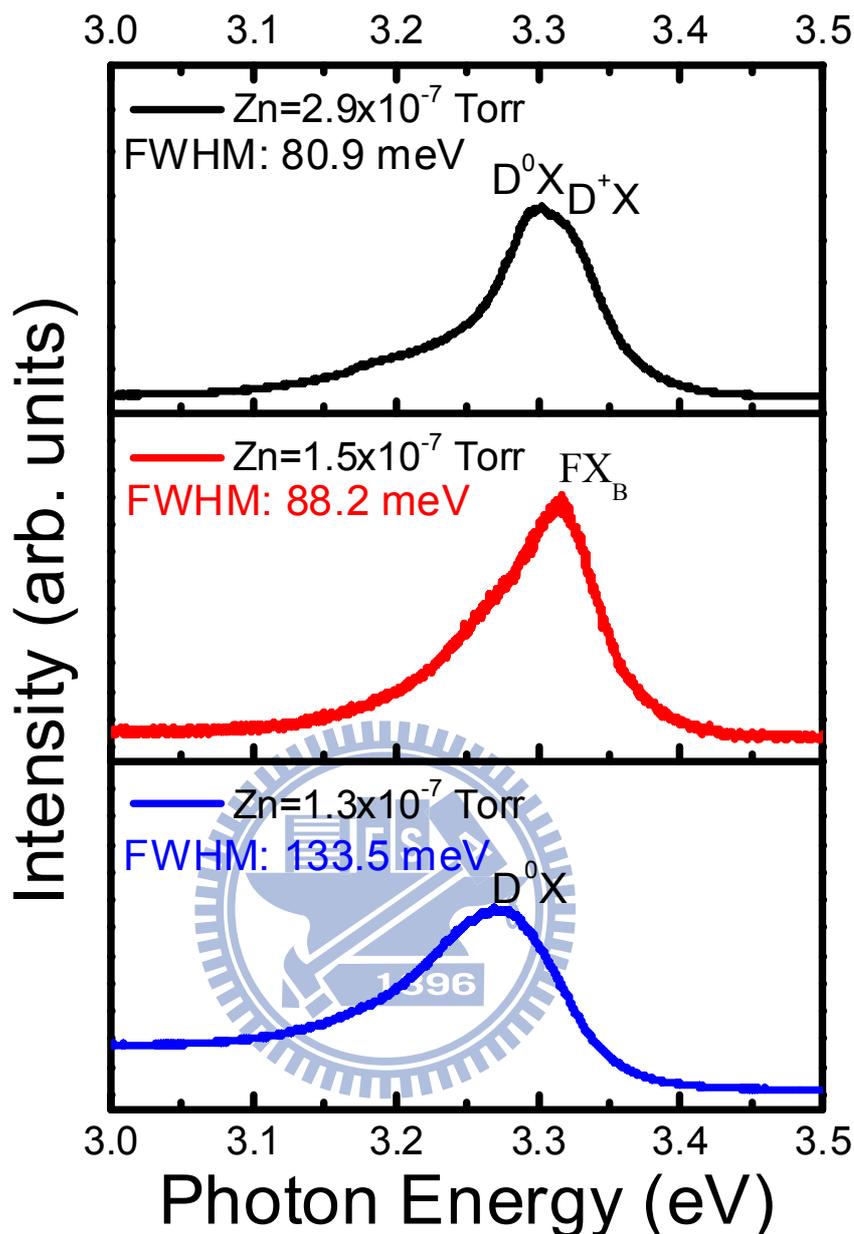


圖 3.1.11 低溫緩衝層之氧化鋅磊晶薄膜的室溫(300 K)光激發光譜圖

圖 3.1.12 為最佳品質之氧化鋅磊晶薄膜樣品 C331 的低溫光激發光譜圖和穿透光譜圖。透過穿透光譜可以看到自由激子明顯的訊號，其訊號分別為自由激子 A、B 和 C (FX_A 、 FX_B 、 FX_C)。透過光激發光譜圖可以看見主訊號中性施子束縛激子(D^0X)和自由激子 B(FX_B)。經由改變緩衝層成長方式和改變鋅流量，透過 RHEED、原子力顯微鏡和光激發光譜圖的量測結果，都顯示 C331 為樣品中品質最佳的氧化鋅磊晶薄膜成長參數。

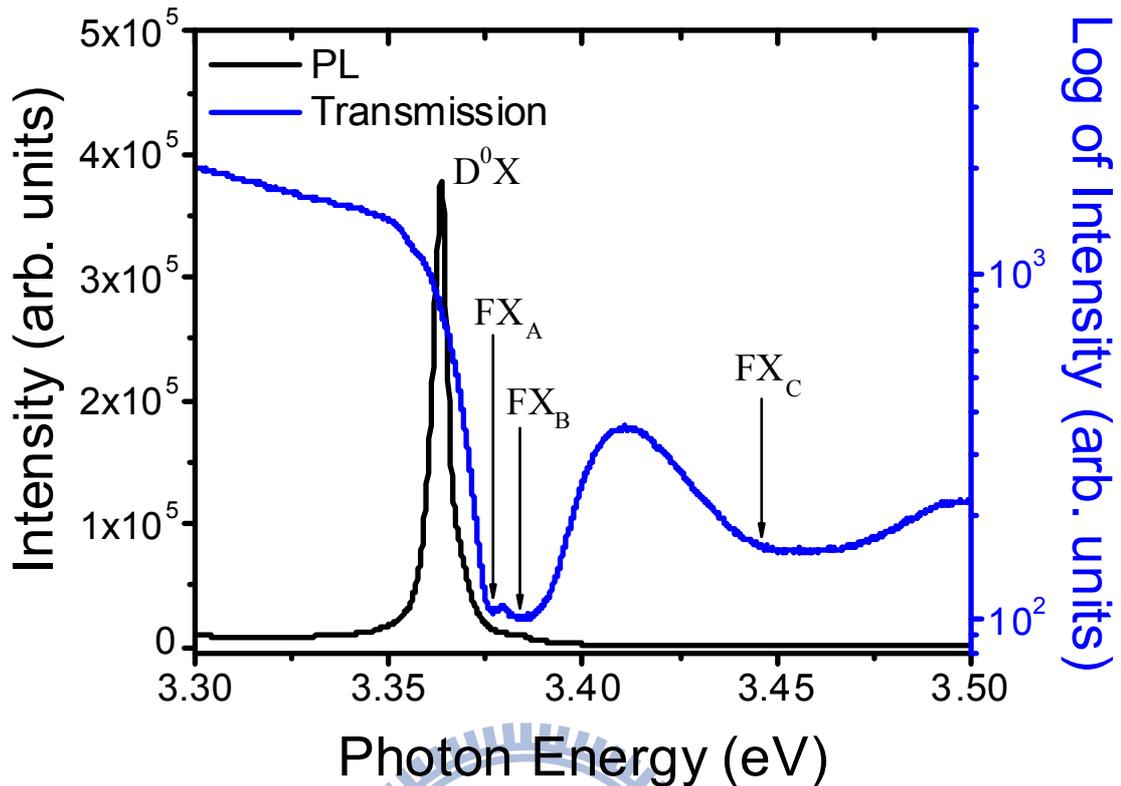


圖 3.1.12 氧化鋅磊晶薄膜之低溫(10 K)光激發光譜圖及穿透光譜圖

3.2 氧化鎂鋅薄膜

3.2.1 薄膜成長

由先前嘗試所得之氧化鋅磊晶薄膜最佳成長條件，進行氧化鎂鋅磊晶薄膜的成長。圖 3.2.1 是氧化鎂鋅磊晶薄膜和氧化鋅磊晶薄膜成長過程的 RHEED 影像，比較樣品 C345 和樣品 C331 的成長細節。樣品 C345 為氧化鎂鋅磊晶薄膜，樣品 C331 為高品質的氧化鋅磊晶薄膜。氧化鎂緩衝層呈現線狀圖案，如圖 3.2.1(b)。圖 3.2.1(d)是氧化鎂鋅磊晶薄膜的繞射圖案。圖 3.2.1(e)為氧化鎂鋅磊晶薄膜進行約 5 分鐘的熱退火後的繞射圖案，繞射影像可由點狀變成細長的線狀，這個現象指出氧化鎂鋅具有良好的表面平整度。

薄膜成長速率與鎂濃度的關係如圖 3.2.2。成長速率隨著鎂濃度的增加而降低。氧化鎂鋅薄膜的組成比例藉由流量偵測計進行控制，並利用穿透光譜測定合理的鎂濃度。

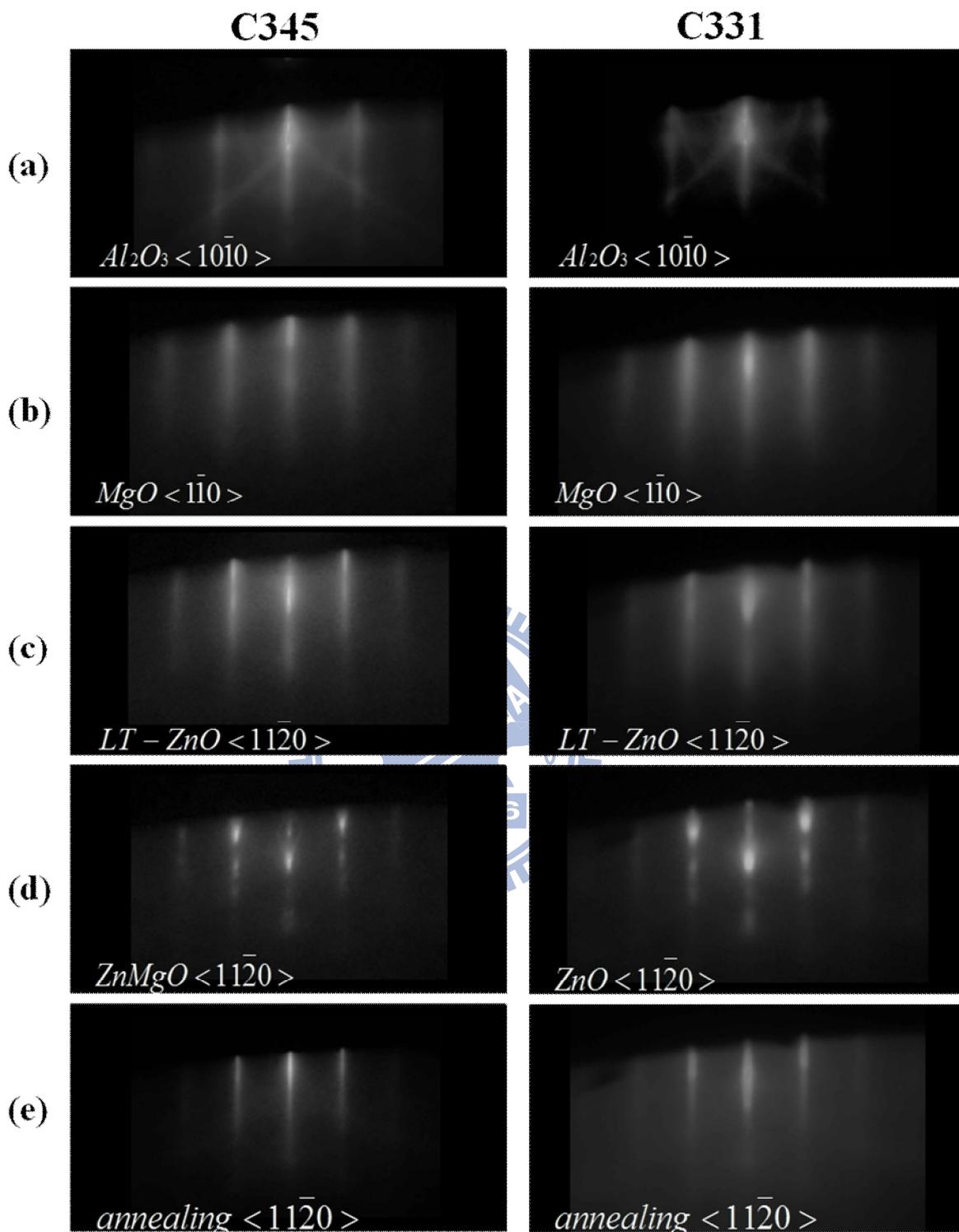


圖 3.2.1 RHEED 影像，比較(左)氧化鎂鋅和(右)氧化鋅在成長各階段表面型態的演化：(a)去氧化後的藍寶石基板。(b)氧化鎂緩衝層。(c)低溫成長在氧化鎂緩衝層上的氧化鋅緩衝層。(d)在緩衝層上成長的磊晶薄膜熱退火前和(e)退火後。

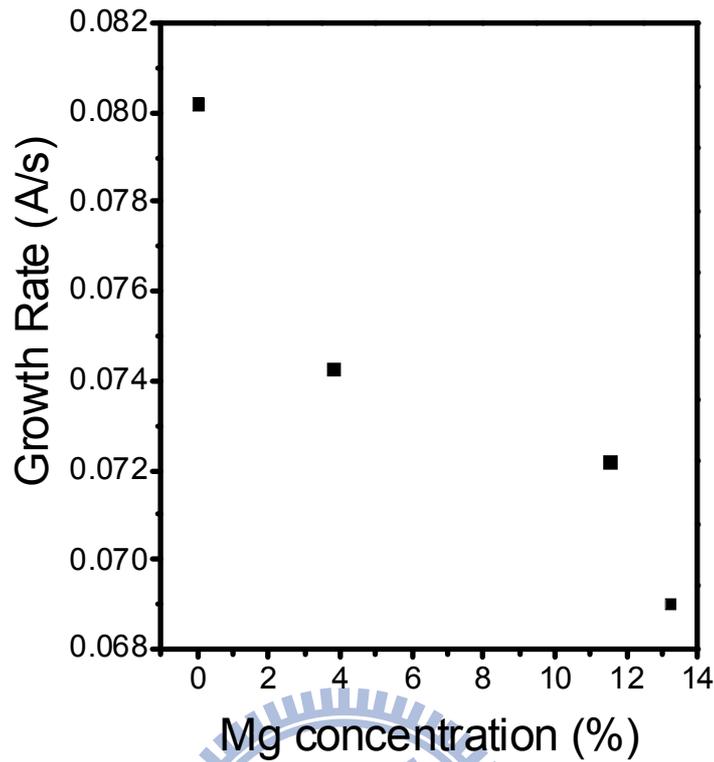


圖 3.2.2 氧化鎂鋅磊晶薄膜之成長速率與鎂濃度關係圖

3.2.2 光性分析

圖 3.2.3 為一系列不同鎂濃度之氧化鎂鋅磊晶薄膜低溫光激螢光譜圖。其鎂濃度透過穿透光譜訊號推得[21]，分別為 3.8 %、11.5 %和 13.2 %。當鎂濃度提升時，其激子能量位置會出現藍移(blue-shift)現象。此外半高寬隨鎂含量增加而增加，此現象可以藉由合金成分的影響來解釋，由於激子在氧化鎂鋅中的波耳半徑(Bohr radius)小，因此易受到鎂含量分布不均的侷限效應影響而產生不同的庫倫位障(Coulomb potential)，對激子產生許多不同能量的侷限態(localized state)，進而使激子複合發光半高寬變寬[20]。圖 3.2.4 為一系列不同鎂濃度之氧化鎂鋅磊晶薄膜室溫光激螢光譜圖。

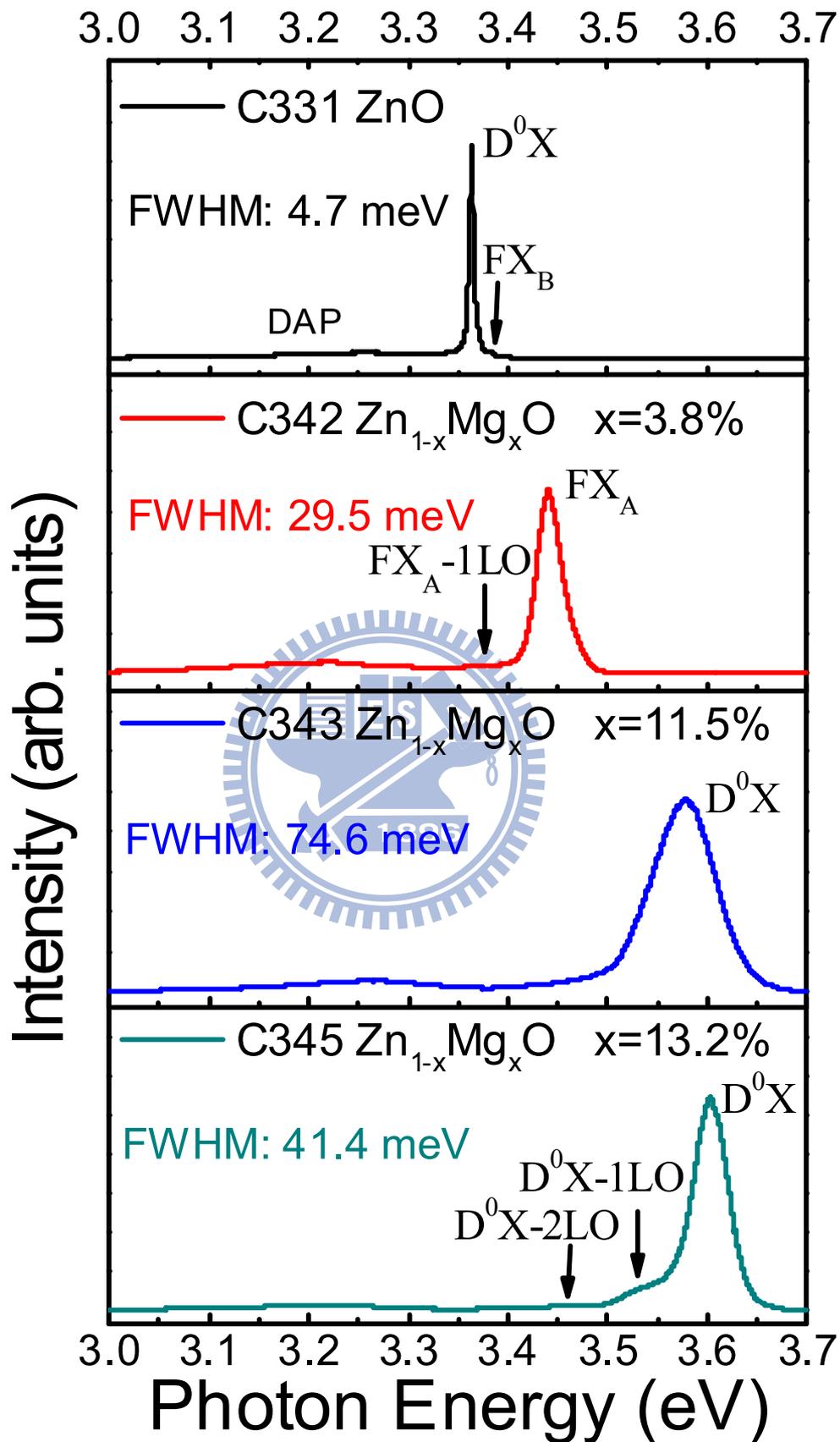


圖 3.2.3 氧化鎂鋅磊晶薄膜之低溫(10 K)光激發光譜圖

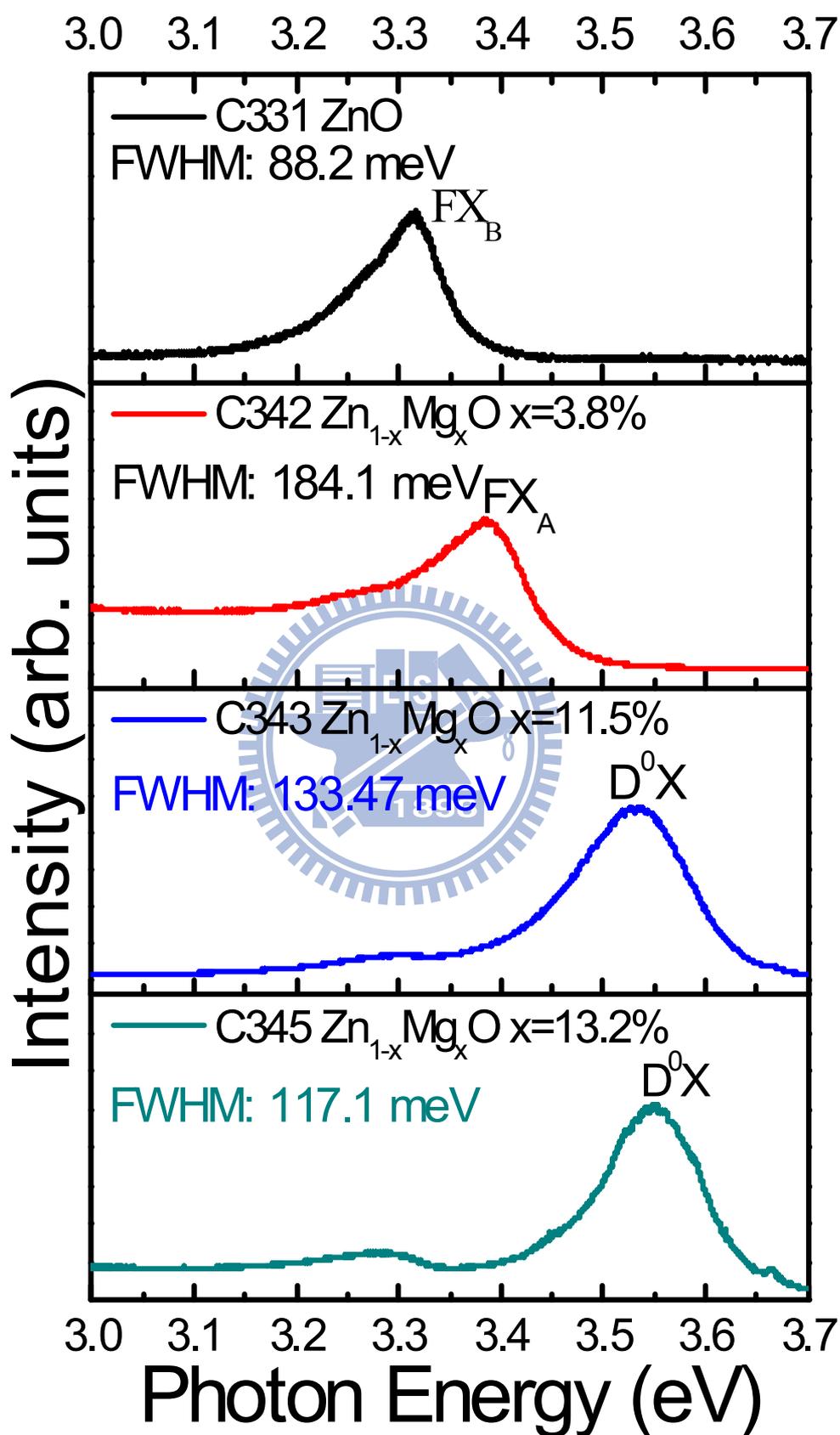


圖 3.2.4 氧化鎂鋅磊晶薄膜之室溫(300 K)光激螢光譜圖

圖 3.2.5 為(a)13.2%鎂濃度之氧化鎂鋅磊晶薄膜 C345 和(b)氧化鋅磊晶薄膜 C331 的變溫光激螢光譜圖，從 10 K 到 300 K。氧化鎂鋅由中性施子束縛激子(D^0X)主導發光，在 $T < 50$ K 時，隨著溫度的上升，因為能隙變小，產生微量紅移現象(red-shift)。在 50 K $< T < 100$ K 之間，激子複合隨溫度升高，呈現藍移(blue-shift)現象。直到 $T > 100$ K 後，呈現一路紅移現象。激子複合展現所謂的 S 型現象，這個現象可以藉由激子與合金產生的位能異動(alloy-induced potential fluctuations)解釋。在 $T < 50$ K，隨溫度增加，激子獲得熱能，所以較容易克服了區域位障(local potential barrier)，掉到更深層(deeper potential minima)束縛態進行複合，產生紅移現象。當 50 K $< T < 100$ K，激子動能隨著溫度提高而增加，使激子離開深層束縛態向上躍遷到更高能量的束縛態再複合發光，因此產生藍移現象。當 $T > 100$ K，因為晶體受熱產生熱膨脹以及電子-聲子相互作用[29]，使晶格伸長造成能隙變小，激子複合隨著能隙與溫度關係而紅移[21,30,31]。相較之下，氧化鋅可以看見自由激子，並且在 120 K 時，主訊號從中性施子束縛激子(D^0X)變為自由激子主導發光。氧化鋅磊晶薄膜隨著溫度變化的螢光訊號呈現一路紅移，顯示出能隙和溫度的關係。圖 3.2.6 為(a)13.2%鎂濃度之氧化鎂鋅磊晶薄膜樣品 C345 和(b)氧化鋅磊晶薄膜樣品 C331 之光激螢光強度對溫度關係。當摻雜鎂進入氧化鋅中，其活化能增加，歸因於更大的雜質束縛能或載子/激子侷限能，並且抑制 PL 強度[21]。圖 3.2.7 為(a)13.2%鎂濃度之氧化鎂鋅磊晶薄膜樣品 C345 和(b)氧化鋅磊晶薄膜樣品 C331 之光激螢光訊號能量對溫度關係

(a) C345

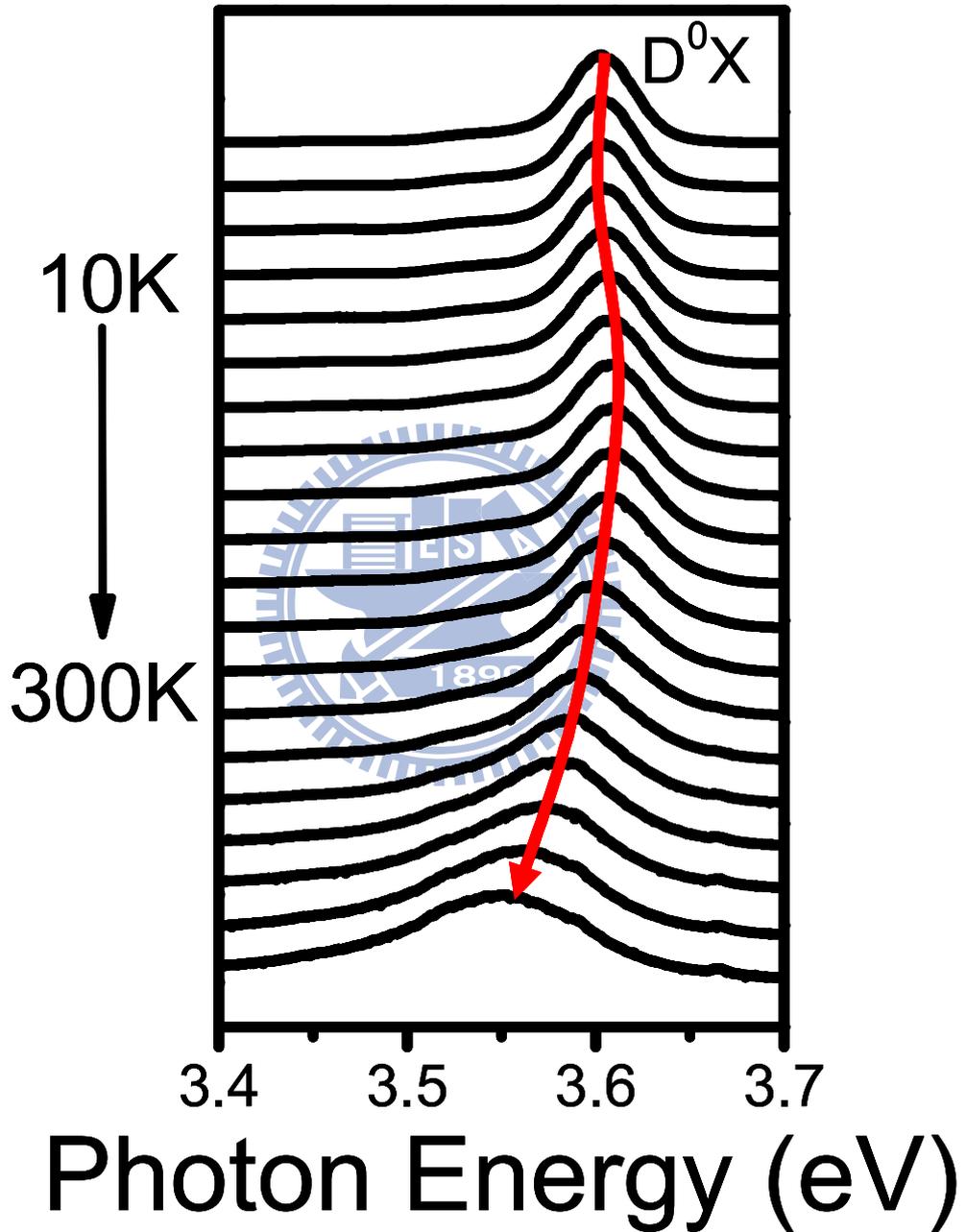


圖 3.2.5 變溫光激發光譜圖：(a)13.2%鎂濃度之氧化鋅錳晶薄膜。

(b) C331

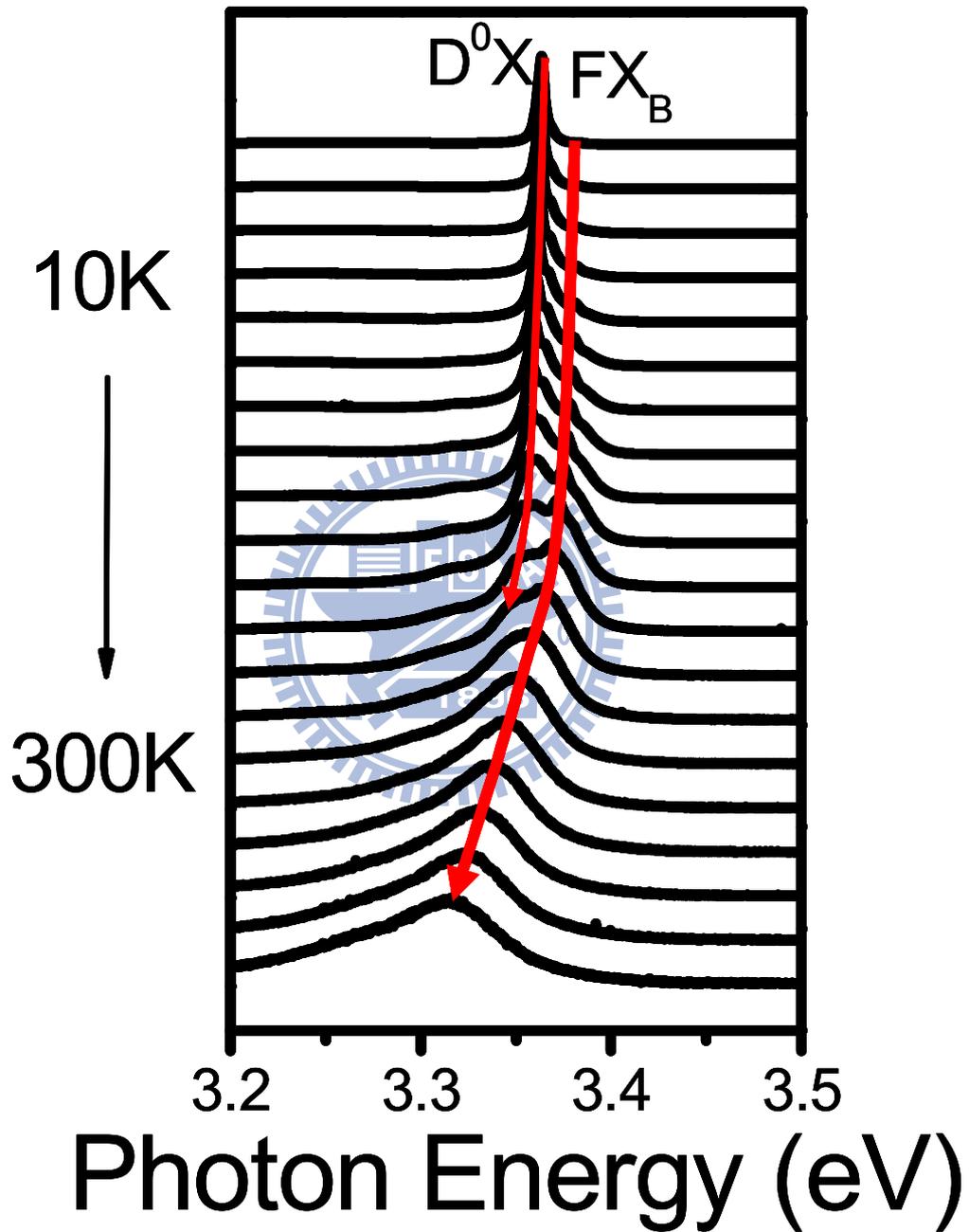


圖 3.2.5 變溫光激發光譜圖：(b)氧化鋅磊晶薄膜。

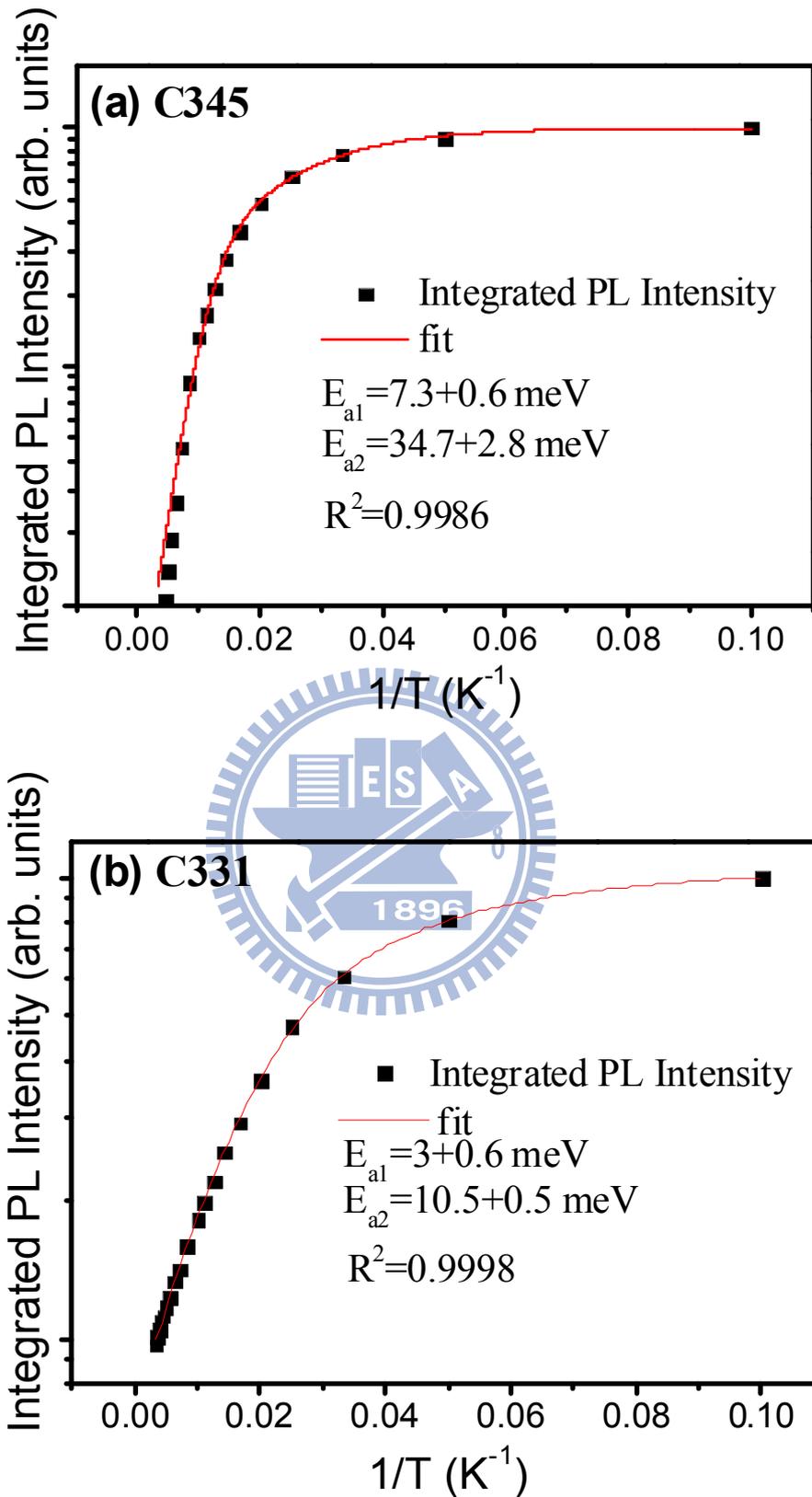


圖 3.2.6 光激螢光強度對溫度關係：(a)氧化鎂鋅磊晶薄膜，鎂濃度 13.2%。(b)氧化鋅磊晶薄膜。

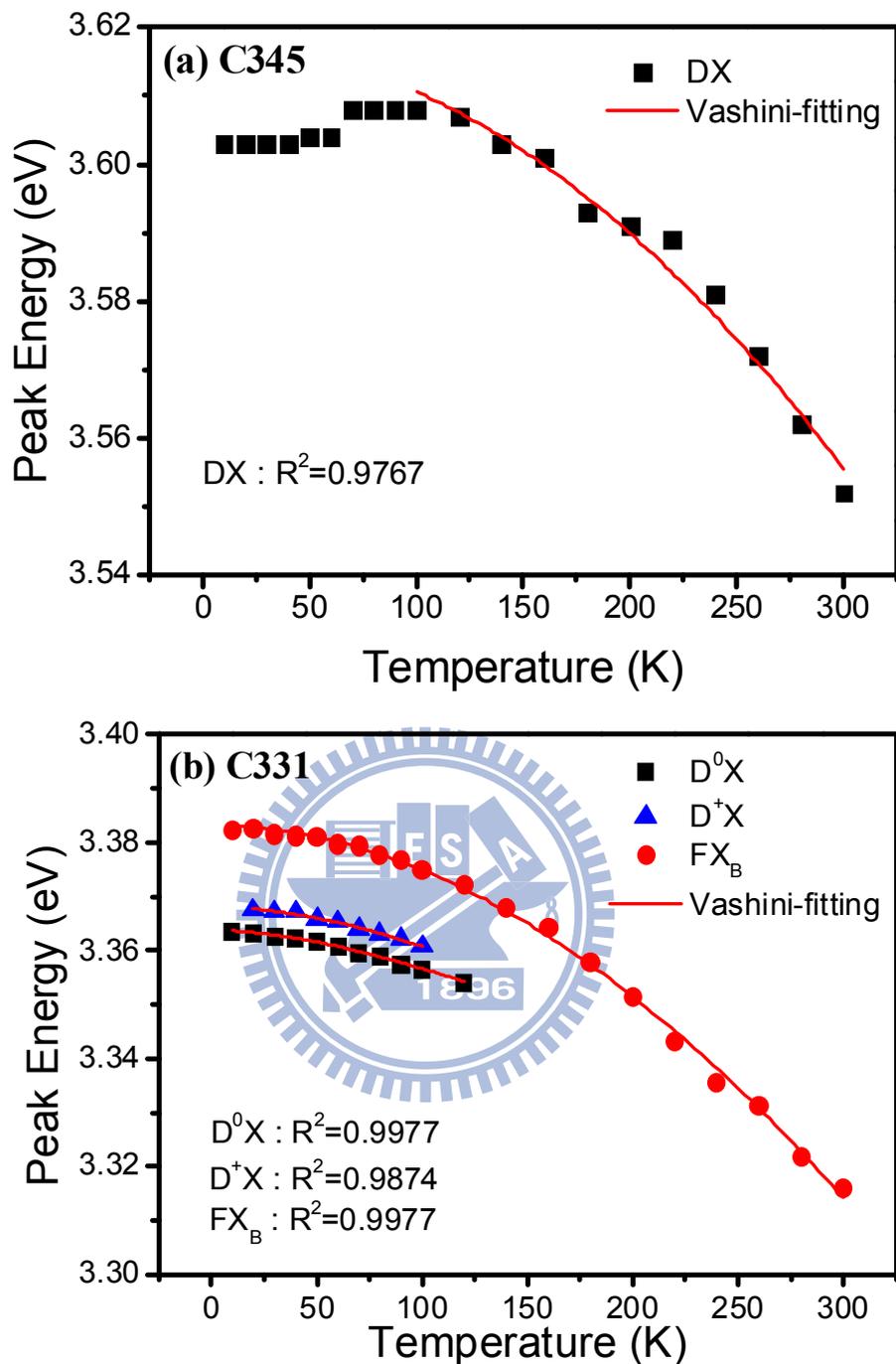


圖 3.2.7 光激螢光訊號能量對溫度關係：(a)氧化鎂鋅磊晶薄膜，鎂濃度 13.2%。(b)氧化鋅磊晶薄膜。

圖 3.2.8 為樣品 C345，鎂濃度 13.2%之氧化鎂鋅磊晶薄膜的低溫光激螢光譜圖和穿透光譜圖。透過穿透光譜可以看明顯的自由激子訊號，其訊號分別為自由激子 B、和 C(FX_B 、 FX_C)，自由激子 A(FX_A)由於解析度關係，因此無法從自由激子 B 當中分辨出來。透過光激螢光譜圖可以看見甚強的

主訊號中性施子束縛激子(D^0X)，還可以看到兩個中性施子束縛激子縱向聲子訊號(D^0X-1LO 、 D^0X-2LO)。由以上分析可知，本次研究已成長出高鎂濃度(13.2%)之氧化鎂鋅樣品，並由光性量測可知，其具備一定品質。

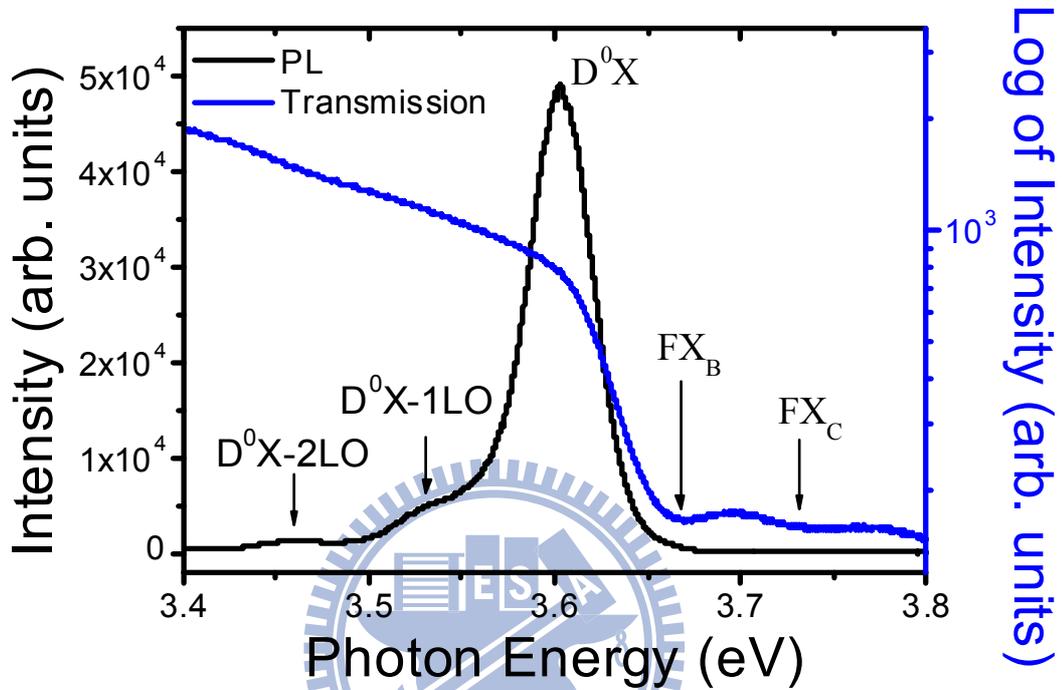


圖 3.2.8 氧化鎂鋅磊晶薄膜之低溫(10 K)光激螢光譜圖及穿透光譜圖

3.2.3 表面樣貌分析

樣品的表面粗糙度是利用原子力顯微鏡在大氣壓下使用輕敲模式進行量測。圖 3.2.9 為薄膜之原子力顯微鏡影像，(a)樣品 C345 為 13.2%鎂濃度之氧化鎂鋅磊晶薄膜(b)樣品 C331 氧化鋅磊晶薄膜。圖 3.2.10 為氧化鎂鋅薄膜表面粗糙度與鎂濃度的關係圖，表 3.2 是其數值。從中可以看到表面粗糙度隨著鎂濃度提高而增加，可能是由於表面擴散能障(surface diffusion barriers)的改變或是應力增加[32]。當鎂濃度增加，其晶格不匹配度隨之增加，使得應力增加。經由調變鋅和鎂的比例，藉由 RHEED、原子力顯微鏡和光激螢光譜圖量測，顯示 13.2%的氧化鎂鋅磊晶薄膜為一高品質磊晶薄膜，可應用於 ZnO/ZnMgO 多重量子井結構的成長。

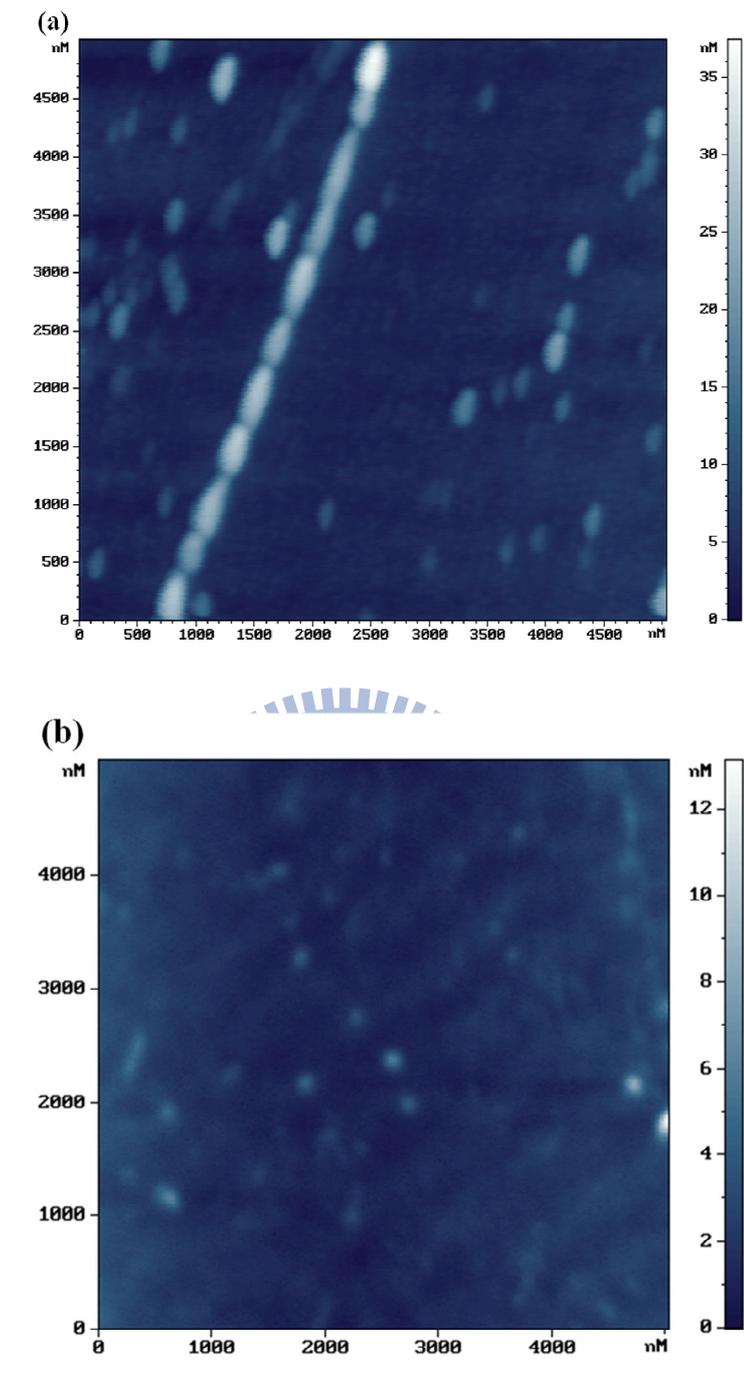


圖 3.2.9 薄膜之原子力顯微鏡影像：(a)樣品 C345 為 13.2%鎂濃度之氧化鎂鋅磊晶薄膜。(b)樣品 C331 氧化鋅磊晶薄膜。

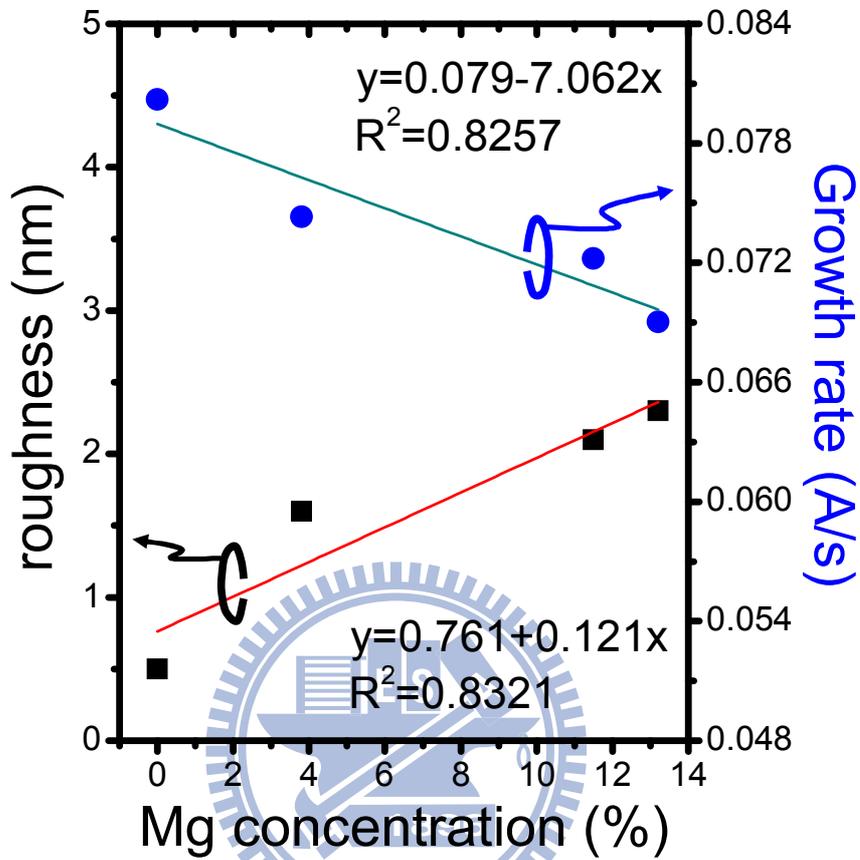


圖 3.2.10 氧化鎂鋅磊晶薄膜表面粗糙度及成長速率與鎂濃度之關係圖

表 3.2 鎂摻雜對氧化鎂鋅磊晶薄膜粗糙度比較

Sample	ZnO	ZnMgO		
Mg concentration (%)	0	3.8	11.5	13.2
Roughness (nm)	0.5	1.6	2.1	2.3

第四章 結論

本次研究係利用電漿輔助式分子束磊晶法在藍寶石基板上藉由低溫氧化鋅緩衝層以及熱退火成長出高品質氧化鋅與氧化鎂鋅磊晶薄膜。

具有低溫成長(320°C)緩衝層之氧化鋅磊晶薄膜樣品，經退火後可將表面粗糙度降至 0.5 nm，且於 10K 光激螢光光譜中，有一主導發光之訊號為中性施子束縛激子(D⁰X)，半高寬僅為 4.7 meV，且於變溫實驗中求得之活化能為 10.5 meV。由以上結果可知，於低溫緩衝層上成長之氧化鋅磊晶薄膜具備優良之品質。

由最佳之氧化鋅磊晶薄膜成長條件加入不同濃度的鎂，進行氧化鎂鋅磊晶薄膜成長，成長出鎂濃度 3.8%~13.2%的氧化鎂鋅磊晶薄膜。隨著鎂濃度上升，表面粗糙度增加。13.2%鎂濃度之氧化鎂鋅磊晶薄膜，表面粗糙度為 2.3 nm，且於 10K 光激螢光光譜中，有一主導發光之訊號為中性施子束縛激子(D⁰X)，半高寬為 41.4 meV，且於變溫實驗中觀察到 D⁰X 訊號位置具有 S-shift 現象，並求得之活化能為 34.7 meV。

綜合氧化鋅和氧化鎂鋅磊晶薄膜特性分析結果，說明加上低溫氧化鋅緩衝層與熱退火製程可以改善磊晶薄膜的表面型態，並經光學分析證明成長出高品質之氧化鋅與 13.2%鎂濃度之氧化鎂鋅磊晶薄膜，預期可應用於 ZnO/ZnMgO 多重量子井結構，製作出高效率之光電元件。

參考文獻

- [1] D. M. Bagnall, Y. F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, S. Koyama, M. Y. Shen, T. Goto, Appl. Phys. Lett., **70**, 2230 (1997)
- [2] P. Zu, Z. K. Tang, G. K. L. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, Y. Segawa, Solid State Commun., **103**, 459 (1997)
- [3] D. M. Bagnall, Y. F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, M. Y. Shen, T. Goto, Appl. Phys. Lett., **73**, 1038 (1998)
- [4] Th. Gruber, C. Kirchner, R. Kling, F. Reuss, A. Waag, Appl. Phys. Lett., **84**, 5359 (2004)
- [5] J.-M. Chauveau, P. Vennéguès, M. Laügt, C. Deparis, J. Zuniga-Perez, C. Morhain, J. Appl. Phys., **104**, 073535 (2008)
- [6] H. J. Ko, T. Yao, Y. F. Chen, S. K. Hong, J. Appl. Phys., **92**, 4354 (2002)
- [7] Y. F. Chen, H. J. Ko, S. K. Hong, T. Yao, Appl. Phys. Lett., **76**, 559 (2000)
- [8] H. J. Ko, Y. F. Chen, S. K. Hong, T. Yao, J. Cryst. Growth **209**, 816 (2000)
- [9] G. Coli, K. K. Bajaj, Appl. Phys. Lett., **78**, 2861 (2001)
- [10] H. D. Sun, T. Makino, Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo, K. Tamura, H. Koinuma, J. Appl. Phys., **91**, 1993 (2002)
- [11] T. Makino, C. H. Chia, N. T. Tuan, H. D. Sun, Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo, K. Tamura, H. Koinuma, Appl. Phys. Lett., **77**, 975 (2000)
- [12] T. Bretagnon, P. Lefebvre, T. Guillet, T. Taliercio, B. Gil, C. Morhain, Appl. Phys. Lett., **90**, 201912 (2007)
- [13] N. Grandjean, J. Massies, M. Leroux, Appl. Phys. Lett., **74**, 2361 (1999)
- [14] B. P. Zhang, B. L. Liu, J. Z. Yu, Q. M. Wang, C. Y. Liu, Y. C. Liu, Y.

- Segawa, Appl. Phys. Lett., **90**, 132113 (2007)
- [15] A. Tsukazaki, M. Kubota, A. Ohtomo, T. Onuma, K. Ohtani, H. Ohno, S. F. Chichibu, M. Kawasaki, Jpn. J. Appl. Phys., **44**, L643 (2005)
- [16] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S. F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma, M. Kawasaki, Nature Mater., **4**, 42 (2005)
- [17] S. Tuzemen, E. Gur, Optical Mater., **30**, 292 (2007)
- [18] Y. He, J. A. Wang, X. B. Chen, W. F. Zhang, X. Y. Zeng, Q. W. Gu, J. Nanopart Res., **12**, 169 (2010)
- [19] X. L. Cuo, J. H. Choi, H. Tabata, T. Kawai, Jpn. J. Appl. Phys., **40**, L177 (2001)
- [20] W. I. Park, G. C. Yi, H. M. Jang, Appl. Phys. Lett., **79**, 2022 (2001)
- [21] T. A. Wassner, B. Laumer, S. Maier, A. Laufer, B. K. Meyer, M. Stutzmann, M. Eickhoff, J. Appl. Phys., **105**, 023505 (2009)
- [22] A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, H. Koinuma, Y. Sakurai, Y. Yoshida, T. Yasuda, Y. Segawa, Appl. Phys. Lett., **72**, 2466 (1998)
- [23] K. Ogata, K. Koike, T. Tanite, T. Komuro, F. Yan, S. Sasa, M. Inoue, M. Yano, J. Cryst. Growth, **251**, 623 (2003)
- [24] H. Kato, M. Sano, K. Miyamoto, T. Yao, Jpn. J. Appl. Phys., **42**, 2241 (2003)
- [25] Kamins, T., Polycrystalline silicon for intergraded circuits and displays, Kluwer Academic publisher, Boston, 2nd (1998)
- [26] Smith, D. L., Thin-Film Deposition principle & practice, Mcgraw-Hill, USA (1995)
- [27] Morosanu, C. E., Thin Films by Chemical Vapor Deposition, Elsevier,

USA (1990)

- [28] A. Teke, U. Ozgur, S. Dogan, X. Gu, H. Morkoc, B. Nemeth, J. Nause, H. O. Everitt, Phys. Rev. B., **70**, 195207 (2004)
- [29] B. K. Meyer, J. Sann, D. M. Hofmann, C. Neumann, A. Zeuner, Semicond. Sci. Technol., **20**, S62 (2005)
- [30] R. Passler, E. Griehl, H. Riepl, G. Lautner, S. Bauer, H. Preis, W. Gebhardt, B. Buda, D. J. As, D. Schikora, K. Lischka, K. Papagelis, S. Ves, J. Appl. Phys., **86**, 4403 (1999)
- [31] 賴彥傑, “以溶膠凝膠法製作氧化鋅摻鎂之光學性質分析”, 國立高雄大學應用物理學系碩士學位論文 (2010 年 6 月)
- [32] S. Heitsch, G. Zimmermann, D. Fritsch, C. Sturm, R. Schmidt-Grund, C. Schulz, H. Hochnuth, D. Spemann, G. Benndorf, B. Rheinlander, Th. Nobis, M. Lorenz, M. Grundmann, J. Appl. Phys., **101**, 083521 (2007)
- [33] J. M. Chauveau, J. Vives, J. Zuniga-Perez, M. Laugt, M. Teisseire, C. Depairs, C. Morhain, B. Vinter, Appl. Phys. Lett., **93**, 231911 (2008)