

國立交通大學

奈米科技研究所

碩士論文

氧化鋅薄膜之顯微結構及物性與電性研究



Study on Microstructure and  
Physical-Electrical Properties of ZnO

研究生：黃世陽

指導教授：劉增豐 教授

中華民國九十五年五月

國立交通大學

奈米科技研究所

碩士論文

氧化鋅薄膜之顯微結構及物性與電性研究



Study on Microstructure and  
Physical-Electrical Properties of ZnO

研究生：黃世陽

指導教授：劉增豐 教授

中華民國九十五年五月

氧化鋅薄膜之顯微結構及物性與電性研究

Study on Microstructure and  
Physical-Electrical Properties of ZnO

研究生：黃世陽

Student : Shih-Yang Huang

指導教授：劉增豐

Advisor : Prof. Tseng-Feng Liu

國立交通大學



Study on Microstructure and  
Physical-Electrical Properties of ZnO

**National Chiao Tung University**  
**In partial Fulfillment of the requirements**  
**For the Degree of**  
**Master**  
**In**  
**Nanotechnology**  
**June 2006**  
**Hsin-chu, Taiwan, Republic of China**  
中華民國九十五年五月

## 致謝

感謝做論文這段時間以來幫助我的大家，有我的指導教授劉增豐教授，共同指導的謝文峰教授，以及東海大學的簡世森教授，當然還有劉惟仁學長，蘇俊偉學長，林志龍學長，黃同慶學長，以及許許多多實驗室的同學們。最後我要感謝我的父母跟我的女朋友湯詠婷讓這篇論文做的更好。



## 摘要

本篇論文中我們使用穿透式電子顯微鏡術 (Transmission Electron Microscopy, TEM) 與兩種掃描探針顯微技術 (Scanning Probe Microscopy, SPM) 改裝過後的顯微技術，分別為掃描電容顯微技術 (Scanning Capacitance Microscopy, SCM) 以及接觸模式的導電原子力顯微鏡 (Conductive Atomic Force Microscopy, C-AFM) 針對 ZnO 表面差排分佈與導電特性做深入的研究。SCM 是使用探針，濺鍍一層導電金屬材料，在探針端施加低頻交流小訊號偏壓之下操作，藉由一個共振電容感測器讀取偵測試片與探針之間的電容對所施加小訊號變化，利用微分處理得到數值  $dC/dV$ ，進而形成一二維點陣圖對地形地貌的關係，可以量測半導體試片中的載子分佈及電性狀態。我們也可以藉由探針定點量測所施加的直流電壓，收集小訊號對所施加直流電壓的變化，進一步討論電性與結構的關係。至於，C-AFM 的原理是類似 SCM，只是所收集的訊號是為電流訊號，經由前端放大器放大電訊

號, 所收集後做出二元點陣圖, 此種量測方式對特定點的漏電流及接觸電性有很大的量測效果。我們使用 SCM 以及 C-AFM 針對脈衝雷射蒸鍍 (Pulsed Laser Depositon, PLD) 於  $Al_2O_3$  藍寶石(0001)面磊晶生長 ZnO 做量測, 發現到電容應對不同直流電壓, 及場發射電流在 ZnO 表面, 而其分佈與其形貌有著密切的關係。在結構分析上, 我們經由穿透式電子顯微鏡 (TEM), 觀察到 ZnO 薄膜具有圓柱狀晶體結構, 而於晶界有著高密度的貫穿差排 (Threading Dislocation), 主要是刃差排其布格向量 (Burgers Vector) 為  $\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle$ , 而 ZnO 與  $Al_2O_3$  的方向關係為  $[1\bar{2}10]_{Al_2O_3} // [1\bar{1}00]_{ZnO}$ 、 $(0001)_{Al_2O_3} // (0001)_{ZnO}$ 、 $(10\bar{1}0)_{Al_2O_3} // (11\bar{2}0)_{ZnO}$  和  $(10\bar{1}2)_{Al_2O_3} // (11\bar{2}2)_{ZnO}$ 。

藉由電性與結構的分析, 在 SCM 以及 C-AFM 的量測之中我們發現平帶電壓以及能障會隨著有聚集刃差排的晶粒邊界而增加。

## Abstract

Scanning probe microscopy (SPM) has been shown to be a powerful method for characterizing local properties of surface. In the present study TEM and varied from SPM, namely scanning capacitance microscopy (SCM) and conductive atomic force microscopy (C-AFM) have been applied to characterize the distribution of dislocation near the surface. The SCM offers the information of charge carriers of semiconductors in response to a low-frequency AC electrical modulation between the sample and tip. The SCM signals are detected as the capacitance between the sample and tip with a resonance capacitance sensor. The SCM images are obtained from two dimensional  $dC/dV$  signals, which represent the slope of the capacitance (C) – voltage (V) curve at a certain DC tip bias ( $V_{tip}$ ). In addition, the  $dC/dV$  versus  $V_{tip}$  ( $dC/dV-V_{tip}$ ) curves with holding the tip stationary in specific positions are utilized to characterize the local

carrier properties. The C-AFM uses a metallized SPM probe to contact with the sample as a microscopic Schottky contact. The current ( $I$ ) detected and amplified as a bias voltage ( $V$ ) is applied to the probe. The images of sample topography and current leakage can be simultaneously acquired.

The electrical properties of epitaxial ZnO films grown by pulsed laser deposition on sapphire (0001) were investigated by SCM and C-AFM. Regions with significantly different capacitive response and field emission current coexist on the ZnO surface and their distribution are closely correlated with surface topography. Transmission electron microscopy observations reveal that the ZnO films have a columnar-grain structure consisting of epitaxial cores surrounded by boundaries with high density of threading dislocations. The local spectra of  $dC/dV-V_{\text{tip}}$  and  $I-V_{\text{tip}}$  curves by SCM and C-AFM indicate that the flatband voltage shifts and the potential barrier increase at the



grain boundary, which is attributed to the interface trap density and fixed charge density induced by the threading dislocations. In this work, the major threading dislocations affecting the physical electrical properties of epi-ZnO film are found to be of pure edge and the burgers vector are  $[1\bar{2}10]_{AL_2O_3} // [1\bar{1}00]_{ZnO}$  、  $(0001)_{AL_2O_3} // (0001)_{ZnO}$  、  $(10\bar{1}0)_{AL_2O_3} // (1\bar{1}\bar{2}0)_{ZnO}$  and  $(10\bar{1}2)_{AL_2O_3} // (1\bar{1}\bar{2}2)_{ZnO}$  °

By means of the analyses of the electric properties and microstructures, it was found that the flatband voltage and band gap would increase with the existence of the edge dislocations at the grain boundary.

# 內容目錄

摘要.....	1
Abstract.....	3
內容目錄.....	6
圖案目錄.....	7
前言.....	9
實驗步驟.....	15
結果與討論.....	26
結論.....	49
參考文獻.....	50



## 圖案目錄

圖1. 氧化鋅結構示意圖.....	13
圖2. 藍寶石( $Al_2O_3$ )基版上成長 ZnO 薄膜示意圖.....	14
圖3. 超高真空 PLD 濺鍍示意圖.....	17
圖4. ZnO 半導體的 SCM 示意圖.....	21
圖5. C-AFM 操作原理.....	23
圖6. ITRI DI3000 SP 圖 .....	25
圖7. 八環繞射儀.....	27
圖8. ZnO 薄膜(a)Phi-scan 及(b)PL 光譜圖.....	28
圖9. TEM 明視野圖.....	32
圖10. ZnO, 極軸為 $[\bar{1}100]$ 的擇區繞射圖型.....	32
圖11. $Al_2O_3$ , 極軸為 $[\bar{1}210]$ 的擇區繞射圖型.....	33
圖12. ZnO 與 $Al_2O_3$ 方向關係的擇區繞射圖型.....	33
圖13. (0002) ZnO 暗視野照片.....	35
圖14. (0004) ZnO 暗視野照片.....	35
圖15. $\bar{g} = (0001)$ ZnO 明視野照片.....	36
圖16. $\bar{g} = (0\bar{1}13)$ ZnO 明視野照片.....	36
圖17. $\bar{g} = (10\bar{1}3)$ ZnO 明視野照片.....	37

圖18. $\bar{g} = (11\bar{2}0)$ ZnO 明視野照片 .....	37
圖19. $\bar{g} = (11\bar{2}2)$ ZnO 明視野照片 .....	38
圖20. $\bar{g} = (21\bar{3}0)$ ZnO 明視野照片 .....	38
圖21. AFM 形貌圖 .....	42
圖22. SCM 圖 .....	42
圖23. 晶粒中心以及晶界的 $dC/dV$ 對 $V_{tip}$ 曲線.....	43
圖24. AFM 及 C-AFM 在逆偏壓 ( $V_{sample} = 2$ V) 照片 ...	46
圖25. AFM 及 C-AFM 在正偏壓 ( $V_{sample} = -2$ V) 照片 ..	46
圖26. AFM 形貌圖 .....	47
圖27. C-AFM 電流圖 .....	47
圖28. AFM 及 C-AFM 疊合圖 .....	48
圖29. I-V 曲線圖以及 $\ln(I/V^2)$ 對 $1/V$ 圖 .....	48

## 前言

氧化鋅為六方晶 wurtzite 結構，其晶格常數為  $a = 0.3249 \text{ nm}$ ,  $c = 0.5207 \text{ nm}$ ，結構如圖 1 所示[1]。氧化鋅(ZnO)其熔點為  $1975^\circ\text{C}$ ，高溫時為淡黃色，室溫下為白色並且擁有穩定的性質。氧化鋅單晶在成長時會產生間隙型鋅原子(zinc interstitials) 或是氧空缺(oxygen vacancies)，而形成 n 型半導體。

氧化鋅擁有  $3.37\text{eV}$  的直接能隙讓使其能做紫外線的光電元件，又其擁有很高的激子(exciton)束縛能  $60 \text{ meV}$  大於 ZnSe ( $22 \text{ meV}$ )和 GaN ( $25 \text{ meV}$ ), 並且大於室溫的束縛能  $25 \text{ meV}$ , 因此氧化鋅能夠在室溫之下能製造成高效能的光電元件 [2~11]。ZnO 在氣體感測器應用上，具有低操作溫度，以及高靈敏度的特性，可用於偵測 CO、CO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub> 等氣體偵測器上[12]。ZnO 的透明材料(Al-doped ZnO, AZO)由於具有無毒性、低成本以及高穿透率、高導電性等特性，具有取代目前既有導電透明材料 ITO 的潛力[13]，而在 2005 年由雷射分子束磊晶技術製造的第一個藍光 ZnO LED 也被

發表[14]。

在先前別人對 ZnO 薄膜異質結構磊晶成長的研究中[15~23]，發現當使用脈衝雷射蒸鍍在藍寶石基板 (sapphire) 上生成磊晶氧化鋅薄膜的時候，由於兩者的晶格差異 (lattice mismatch  $\Delta a/a_0$ ) 有 32%，因此為了彌平這些差異，氧化鋅晶體在成長的過程中會旋轉了 30 度，如圖 2 中所示[24]。經 30 度旋轉後氧化鋅的  $[2\bar{1}\bar{1}0]$  方向與藍寶石的  $[1\bar{1}00]$  方向平行，而旋轉過後兩者的晶格差異還有 18% 的差異，這種差異使得 ZnO 薄膜中存在很大的應變能，這麼大的應變能，在熱力學上並不是最穩定的狀態，為了使 ZnO 薄膜穩定，因此必須釋放應變能，而這些應變能就會以適當的缺陷釋放應變能[25]。

近幾年來，對於 ZnO 異質磊晶成長的缺陷結構研究，藉由穿透式電子顯微鏡中發現，主要的缺陷是高密度的貫穿差排 (threading dislocation)，這種現象與在 GaN 薄膜上十分類似[26, 27]。ZnO 與 GaN 均具有相同 Wurtzite 結構，在貫穿差排對 GaN 薄膜的物性

和電性之影響,發現到貫穿差排對於物性及電性有非常大的影響[14~27]。

一般而言,貫穿差排可以分成三種,(1)刃差排;(2)螺旋差排;及(3)混合型差排;這三種差排的分別在於布格向量(Burgers vector)與差排線(dislocation line)間的幾何關係。

- (1) 刃差排:布格向量垂直於差排線。在 GaN 磊晶薄膜而言,貫穿差排之刃差排,其應力場區域中會有帶負電的電荷,而使電子能障增加,因此比較不會導電。
- (2) 螺旋差排:布格向量平行於差排線,對於 GaN 光電元件中,當操作於逆向偏壓時,會有漏電行為,造成非輻射的中心(non-irradiative center),使得發光效率降低。
- (3) 混合型差排:刃差排及螺旋差排的混合體。

至今,貫穿差排對 ZnO 薄膜的物性和電性尚無人研究過,而此貫穿差排對元件特性有如此的重要。所以本論文主要目的,是利用 TEM,AFM 和 SCM 觀察分析

ZnO 薄膜貫穿差排對物性以及電性之影響。





## Wurtzite structure

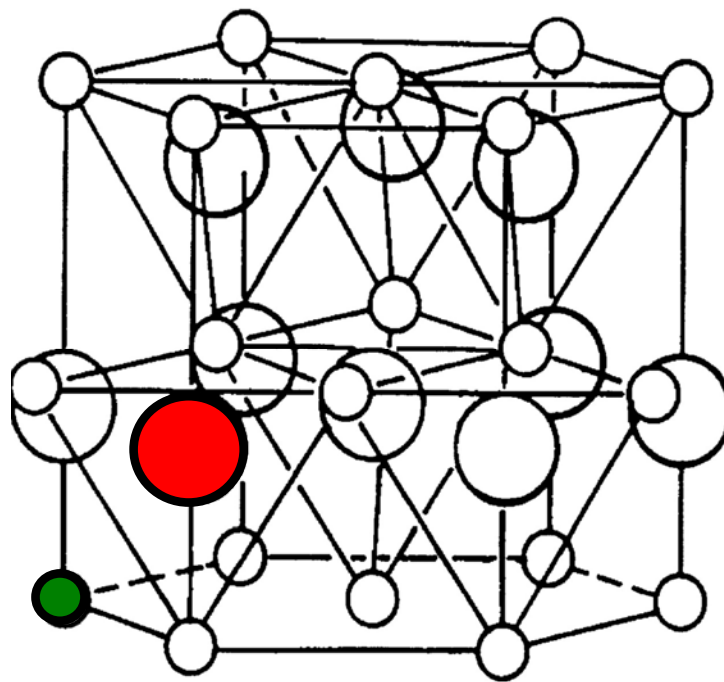


圖 1. 氧化鋅結構示意圖

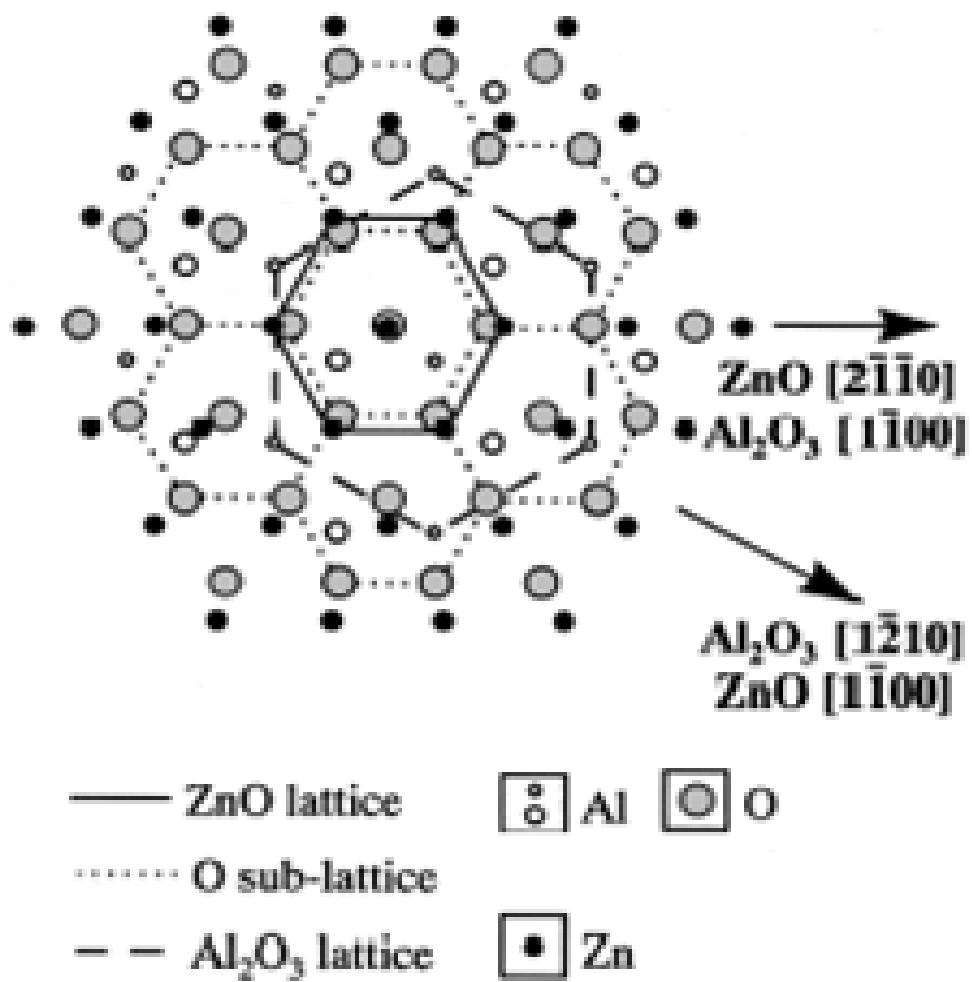


圖2. 藍寶石(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)基板上成長ZnO薄膜示意圖

## 實驗步驟

### 一、試片製作（脈衝雷射蒸鍍成長氧化鋅薄膜）

準分子雷射全名為 Excimer Laser, Excimer 為 Excited Dimer 兩個字簡寫而組成。其中文意義為被激發的雙原子氣體, 準分子雷射氣體組成為惰性氣體原子, 如 He, Ne, Ar, Kr 等與化學性質較活潑鹵素原子, 如 F, Cl, Br 等原子, 相混合以後利用電激發所發出紫外線光源。我們的氧化鋅薄膜是使用脈衝雷射蒸鍍的方法成長, 此方法為目前長磊晶薄膜最熱門的方法之一 [28, 29]。我們使用重複率 10Hz 能量強度 5-7 J/cm<sup>2</sup> 的 KrF 雷射 ( $\lambda = 248 \text{ nm}$ ) 濺鍍在一般商業上使用的 99.99% 純度氧化鋅鈮材上, 雷射光束與鈮材法線方向夾角為 45°, 當雷射轟擊鈮材時, 鈮材吸收雷射的能量, 使得鈮材內, 材料原子鍵結破壞, 進而產生電漿, 沉積在加熱的基板上。我們氧化鋅薄膜以 0.625 Å/sec 的速度, 在 600 °C, 真空度在  $3.5 \times 10^{-9}$  torrs 的狀態之下成長, 並隨即在真空環境中, 以 700 °C 退火一小時。隨後進行後續材料的結構及電性分析。

圖 3 即為超空真空 PLD 實驗裝置示意圖。



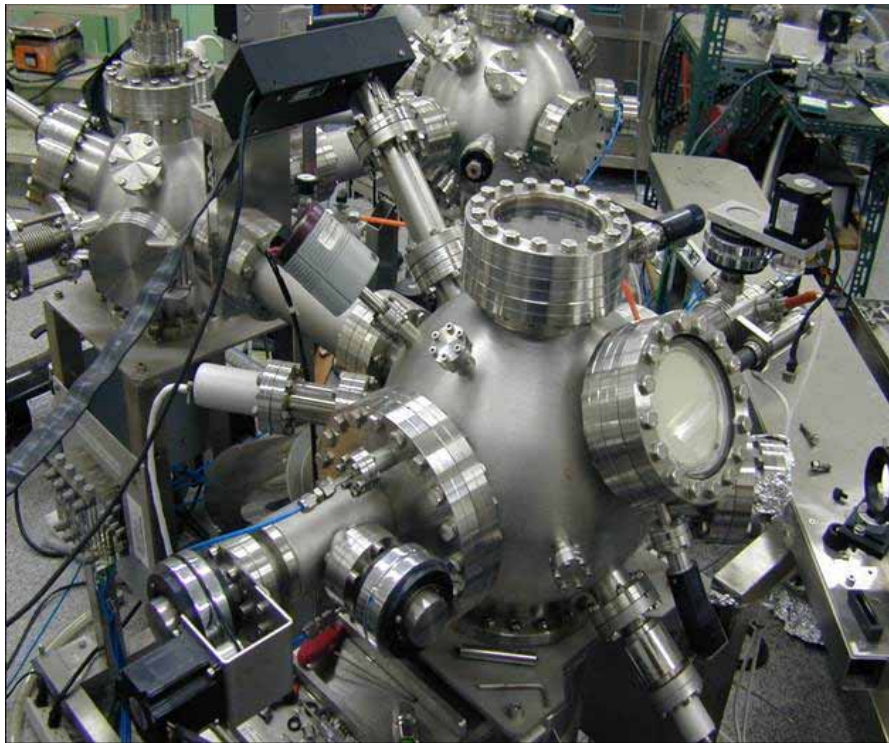


圖 3. 超高真空 PLD 濺鍍示意圖

## 二、穿透式電子顯微鏡(TEM)

利用 JEOL-2000FX 掃描穿透電子顯微鏡(STEM) 觀察並分析 ZnO 薄膜切面的顯微結構，加速電壓為 200KeV。

## 三、掃描探針顯微技術(scanning probe microscopy, SPM)

SPM 中最早發明的 STM 是藉由導電探針與樣品間的穿隧電流來偵測表面特性，其優點是具有極佳的空间解析度，能夠清楚量測到表面單一原子以及其電子態，因此對表面物理研究相當重要。由於 STM 對樣品與操作環境的要求較為嚴苛，僅能測量具有相當導電性的表面，且一般得在超高真空下操作以保持樣品表面的潔淨，因此在應用上較受限制。相對的，AFM 是利用探針與表面間的作用力來量測表面特性，因此樣品可不導電，對操作環境的要求也較少，可在一般大氣環境下甚至在液體中操作。此外，藉由使用適當的探針或方法，即可量測出各種不同的作用力形式，並獲得表面諸多特性。這些優點使得 AFM 在發展上比

STM 更為容易且應用範圍更廣，但另一方面，由於 AFM 的探針尖端尺寸與作用力範圍常遠大於原子尺度，因此在空間解析度上比 STM 差。

SFM 是許多掃描力顯微鏡的統稱，其中最常見也最早出現的是原子力顯微鏡 [30](Atomic Force Microscope, AFM)，其量測的作用力是探針與表面間的凡得瓦爾力。在實際操作時，通常是保持此一作用力的大小，使探針與表面的間距固定，如此在掃描時探針的高度即隨著表面的高低起伏而變化，換言之，藉由量測探針的高度變化，即可得到表面的形貌 (topography)。其他常見的掃描力顯微鏡，像是磁力顯微鏡(Magnetic Force Microscope, MFM)、摩擦力顯微鏡 (Friction Force Microscope, FFM)、靜電力顯微鏡(Electrostatic Force Microscope, EFM)、壓電反應力顯微鏡(Piezoelectric Force Microscope, PFM) 等等，雖然所量測的作用力都不相同，但都架構在 AFM 的基礎上，因此很容易整合在一起，成為分析奈米物性甚佳的儀器。我們針對 CFM, SCM 和 C-AFM 功能分別描述如下。



(1) 電容力顯微鏡 (Capacitance Force  
Microscope, CFM) 與掃描電容顯微鏡(Scanning  
Capacitance Microscope, SCM)

CFM 與 SCM 對於半導體量測而言是個功能強大的工具。其主要功能可以量測半導體樣品局部電容訊號、摻雜濃度、絕緣層內的缺陷、薄膜厚度、介電常數等的空間變化。其儀器結構如圖 4 所示。





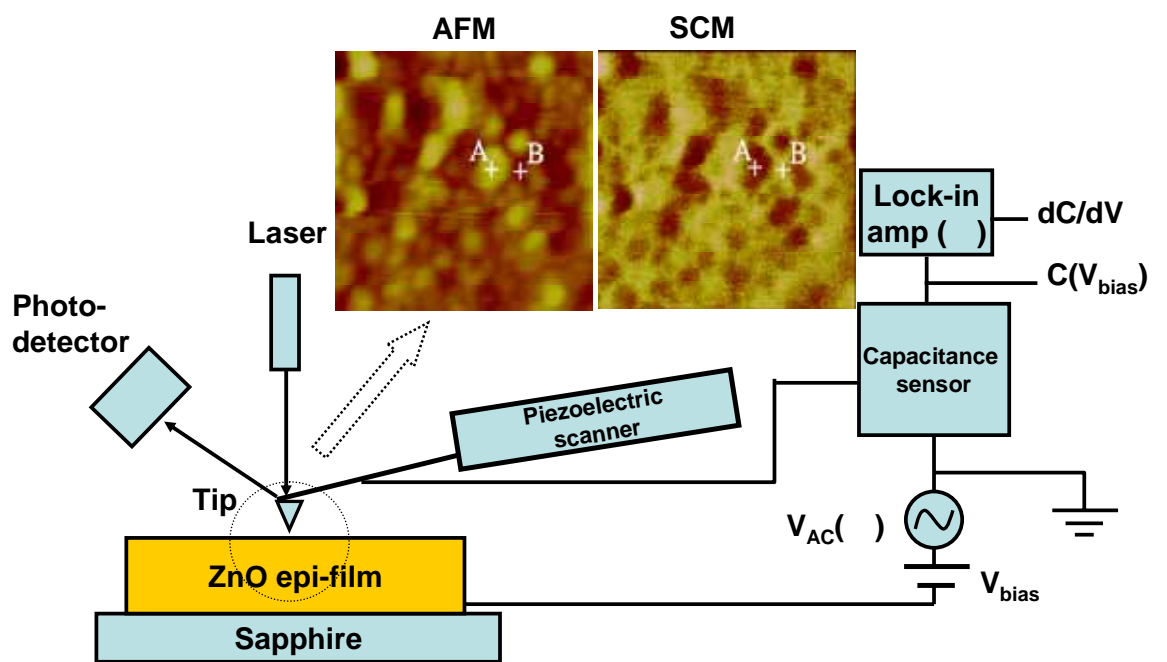


圖 4. ZnO 半導體的 SCM 示意圖

(2) 導電原子力顯微鏡(Conducting atomic microscope, C-AFM):

C-AFM 主要使用金屬探針對於試片做 schottky 接觸，給定探針  $V_{\text{tip}}$  不同的偏壓(V)可以量測不同的電流(I)，經由放大器作用後做出二元點陣圖，此種量測方式對特定點的漏電流有著顯著的效果。其儀器結構與操作原理如圖 5 所示。



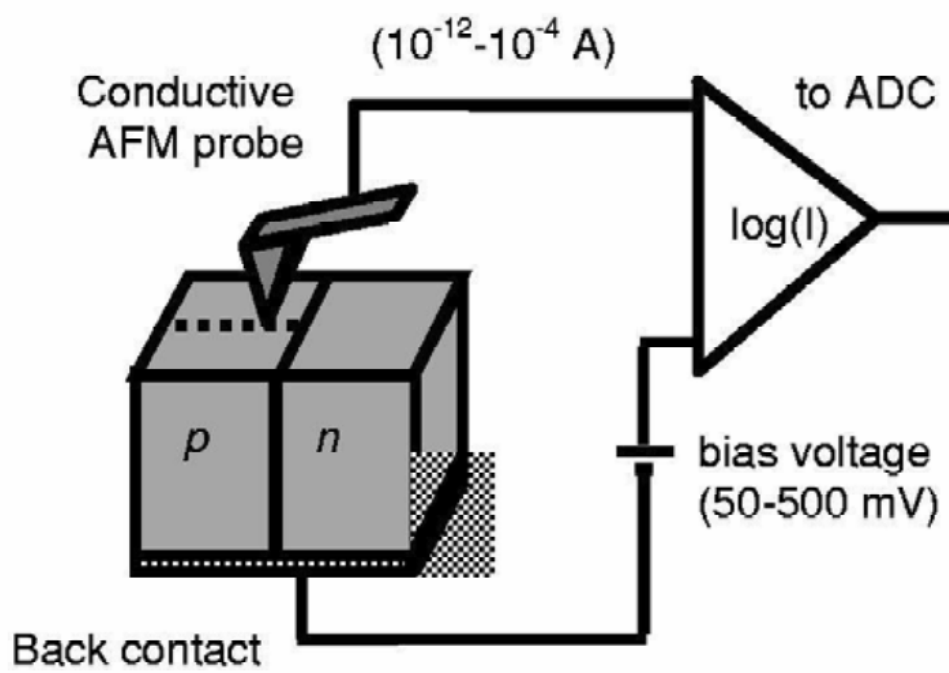


圖 5. C-AFM 操作原理

我們使用的掃描電容顯微鏡(SCM)及導電原子力顯微鏡，都是使用 ITRI 的 DI3000 掃描探針顯微 (scanning probe microscopy, SPM)，如圖 6 所示。



圖 6. ITRI DI3000 SPM 圖

## 結果與討論

### 一、ZnO 薄膜試片基本特性

首先，經 PLD 成長完後的試片，利用八環繞射儀做薄膜結構分析，其儀器裝置如圖 7 所示。結果發現 ZnO 薄膜的  $\{20\bar{2}1\}$  繞射面是呈現六重對稱，如圖 8(a) 所示。此表示 ZnO 薄膜磊晶成長在藍寶石基板之(0001)面上。

利用 PL 對於 ZnO 薄膜做光性量測分析，結果發現主要發光的能階為 3.3 eV，如圖 8(b)所示。由圖 8(b)中可看出缺陷發光的範圍強度很小(圖 8(b)中虛線所圈的範圍)，因此 ZnO 薄膜具有很好的光性品質。另為利用 Hall 量測 (機台為 Bio-Rad Microscience HL5500 Hall System) 其電性，結果為其電子載子濃度為  $2.87 \times 10^{17} - 7.06 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ，電子的遷移率 (mobility) 約為 28.2 - 40.9  $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ ，顯示 ZnO 薄膜亦具有很好的電性。

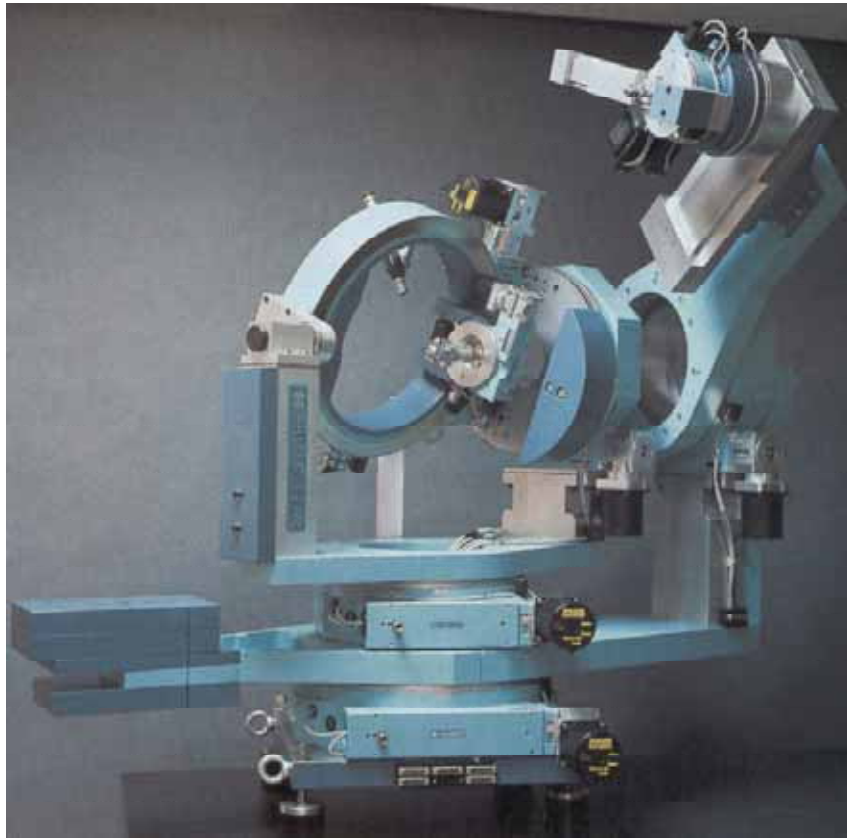


圖 7. 八環繞射儀

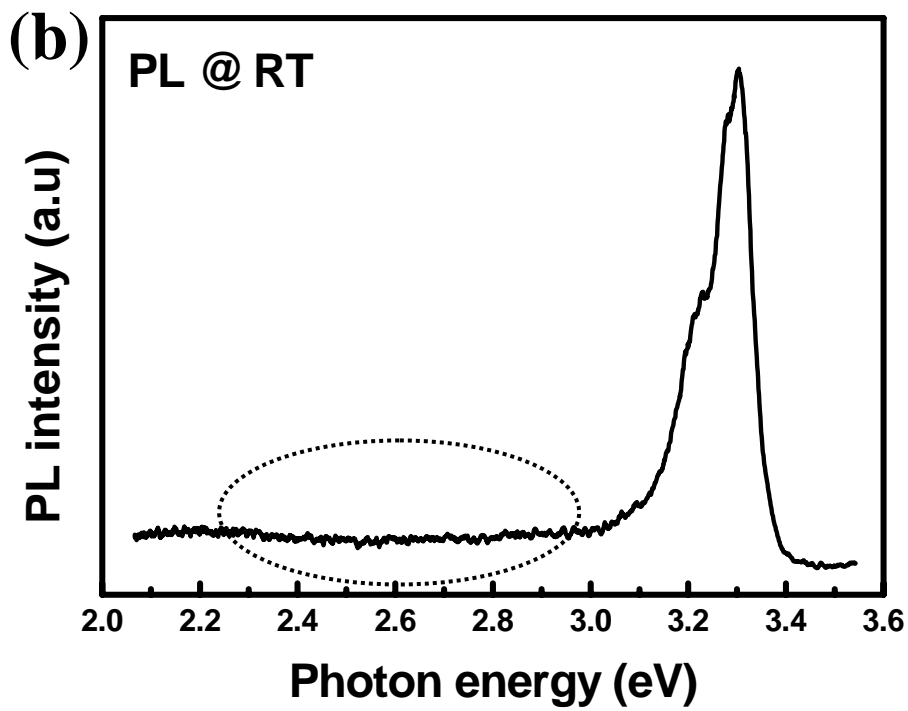
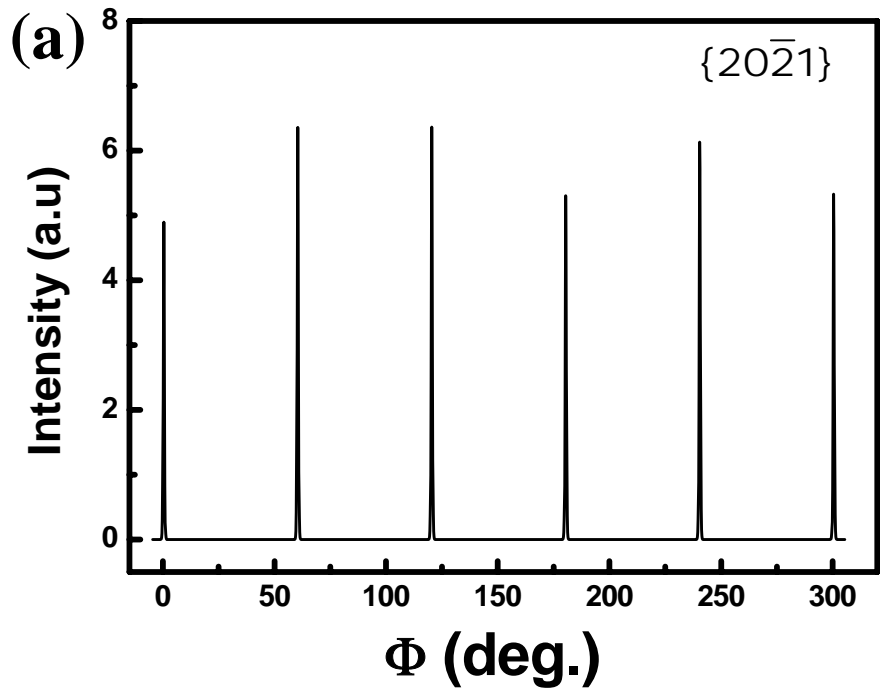


圖 8. ZnO 薄膜(a)Phi-scan 及(b) PL 光譜圖

## 二、顯微結構分析

利用穿透式電子顯微鏡(TEM), 觀察橫截面其微觀結構, 由圖 9 的明視野照片(Bright-Field)可以清楚地觀察到兩個區域。圖 10 和圖 11 乃分別對這兩個不同的區域(圖 9 中的 A、B)所作之擇區繞射圖形(select-area diffraction pattern, SADP)。根據分析結果顯示, 圖 9 中標示 A 之區域為 ZnO, 圖 10 是極軸(zone axis)為 $[\bar{1}100]$ 的擇區繞射圖型, ZnO 其微觀結構是 Hexagonal, 它的晶格常數為  $a=0.3238\text{nm}$ 、 $c=0.5225\text{nm}$ [31]。圖 9 中標示 B 之區域為  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 圖 11 是極軸為 $[\bar{1}210]$ 的擇區繞射圖型。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 其微觀結構也是 Hexagonal, 它的晶格常數為  $a=0.476\text{nm}$ 、 $c=1.299\text{nm}$ (32)。圖 12 是同時取自 A 和 B 區域的擇區繞射圖型, 表一為計算出倒置晶格向量夾角, 結果顯示  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基地與 ZnO 之間有相當好的方向關係(orientation relationship)。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  與 ZnO 的方向關係為  $[\bar{1}210]_{\text{Al}_2\text{O}_3} // [\bar{1}100]_{\text{ZnO}}$ 、 $(0001)_{\text{Al}_2\text{O}_3} // (0001)_{\text{ZnO}}$ 、 $(10\bar{1}0)_{\text{Al}_2\text{O}_3} // (11\bar{2}0)_{\text{ZnO}}$  和  $(10\bar{1}2)_{\text{Al}_2\text{O}_3} // (11\bar{2}2)_{\text{ZnO}}$  的方向關係, 這與先前學者



Kang et al. [33] 觀察的結果相吻合。圖 13 和圖 14 分別為(0002)ZnO 和(0004)ZnO 暗視野(Dark-Field) 照片，由這二張 TEM 照片可以觀察到 ZnO 的次晶粒 (subgrain) 平整地長在  $Al_2O_3$  基地上，並且我們可以看到次晶界中有相當高密度的差排(dislocation)。因此我們想進一步去鑑定其差排是刃差排(edge dislocation)還是螺旋差排(screw dislocation)。

所以我們利用  $\bar{g} \cdot \bar{b} = 0$  差排影像消失、 $\bar{g} \cdot \bar{b} \neq 0$  差排影像出現的原理，來分析我們所觀察到的差排為何種類型。圖 15 至圖 20，分別為不同的  $\bar{g}$  下所拍攝到的 TEM 明視野照片，依序為  $\bar{g} = [0001]$ 、 $\bar{g} = [0\bar{1}13]$ 、 $\bar{g} = [11\bar{2}0]$ 、 $\bar{g} = [11\bar{2}2]$  以及  $\bar{g} = [21\bar{3}0]$ 。由上述幾張不同  $\bar{g}$  值的明視野照片中所標記的 A、B、C 三個差排，進一步利用解聯立方程式的方法可以得到兩種不同布格向量的差排，分別為  $\bar{b} = [0001]$ 、 $\bar{b} = \frac{1}{3}[11\bar{2}0]$ ，根據六方晶體的滑移系統比對， $\bar{b} = [0001]$  為螺旋差排的布格向量， $\bar{b} = \frac{1}{3}[11\bar{2}0]$  為刃差排的布格向量。

由圖 15 至圖 20 不同  $\bar{g}$  向量 TEM 明視野圖，發現刃

差排所佔的比例為所有差排的 95%，並且觀察到在 ZnO 次晶粒晶界上，聚集高密度的刃差排，因此我們推測，ZnO 的薄膜柱狀晶，在中心處是 ZnO 結晶程度很好的磊晶層，次晶界處是由高密度的刃差排，所構成的短程有序的区域。



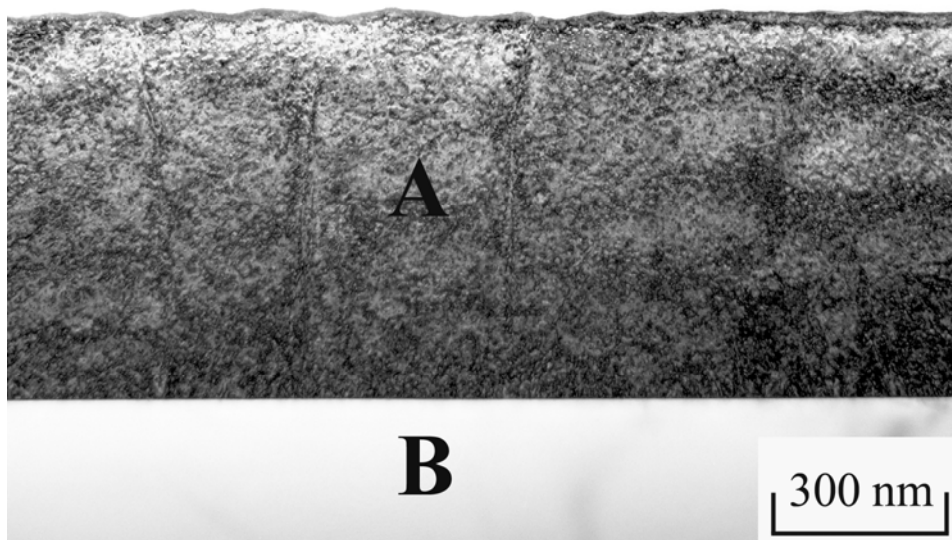


圖 9. TEM 明視野照片

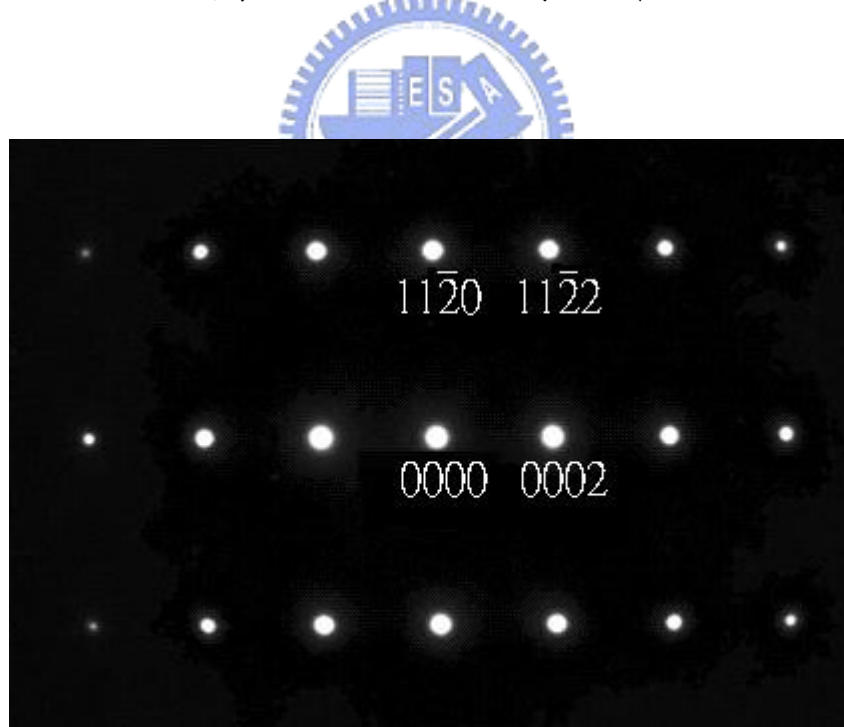


圖 10. ZnO，極軸為 $[1\bar{1}00]$ 的擇區繞射圖型

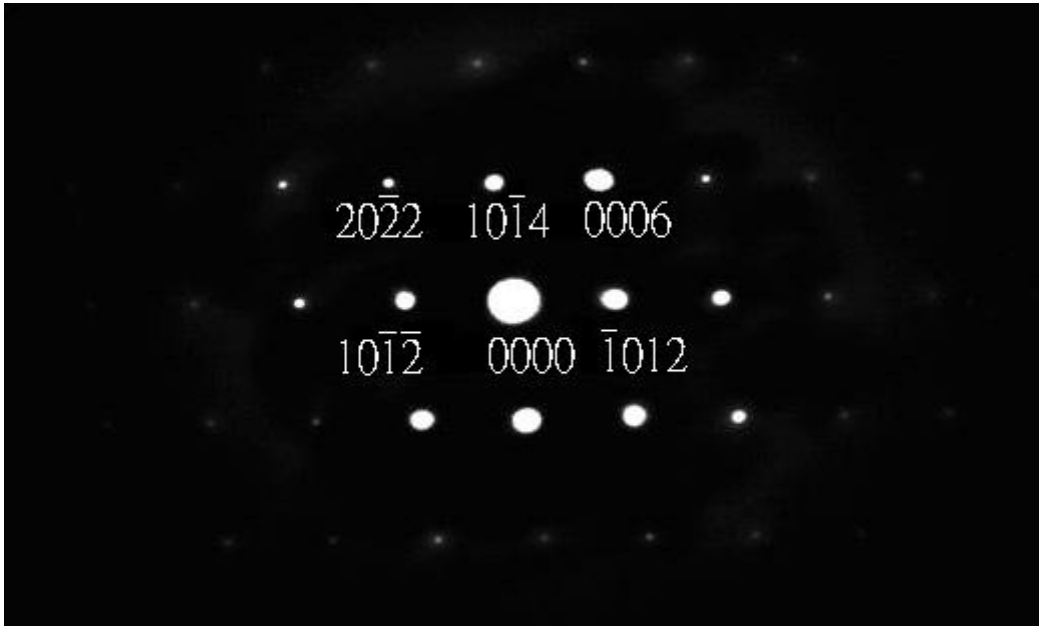


圖 11.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，極軸為 $[\bar{1}210]$ 的擇區繞射圖案

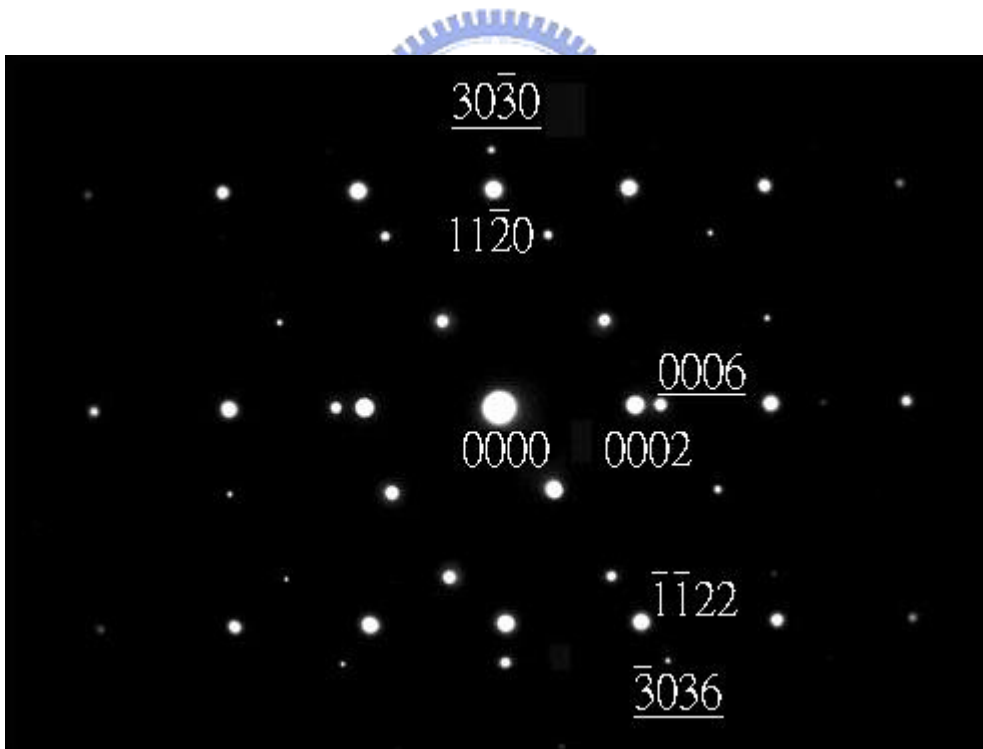


圖 12  $\text{ZnO}$  與  $\text{Al}_2\text{O}_3$  方向關係的擇區繞射圖型

( $hkl:\text{ZnO};hkl: \underline{\text{Al}_2\text{O}_3}$  )

表一：ZnO 與 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 倒置晶格向量之間的夾角

兩個特定的倒置晶格向量	計算出的角度(度)
$(11\bar{2}0)_{ZnO}$ 與 $(0002)_{ZnO}$	90.0
$(30\bar{3}0)_{Al_2O_3}$ 與 $(0006)_{Al_2O_3}$	90.0
$(0002)_{ZnO}$ 與 $(\bar{1}\bar{1}22)_{ZnO}$	148.1
$(0006)_{Al_2O_3}$ 與 $(\bar{3}036)_{Al_2O_3}$	147.6
$(\bar{1}\bar{1}22)_{ZnO}$ 與 $(11\bar{2}0)_{ZnO}$	58.1
$(\bar{3}036)_{Al_2O_3}$ 與 $(30\bar{3}0)_{Al_2O_3}$	57.6

Angle  $\phi$  between  $(h_1 k_1 l_1)$  and  $(h_2 k_2 l_2)$  :

Hexagonal Close-Packed

$$\cos \phi = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + \frac{1}{2}(h_1 k_2 + k_1 h_2) + \frac{3a^2}{4c^2} l_1 l_2}{\left\{ \left( h_1^2 + k_1^2 + h_1 k_1 + \frac{3a^2}{4c^2} l_1^2 \right) \left( h_2^2 + k_2^2 + h_2 k_2 + \frac{3a^2}{4c^2} l_2^2 \right) \right\}^{\frac{1}{2}}}$$

註：ZnO 晶格常數為  $a=0.3249\text{nm}$ ,  $c=0.5207\text{nm}$ 。

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶格常數為  $a=0.4621\text{nm}$ ,  $c=0.3053\text{nm}$ 。



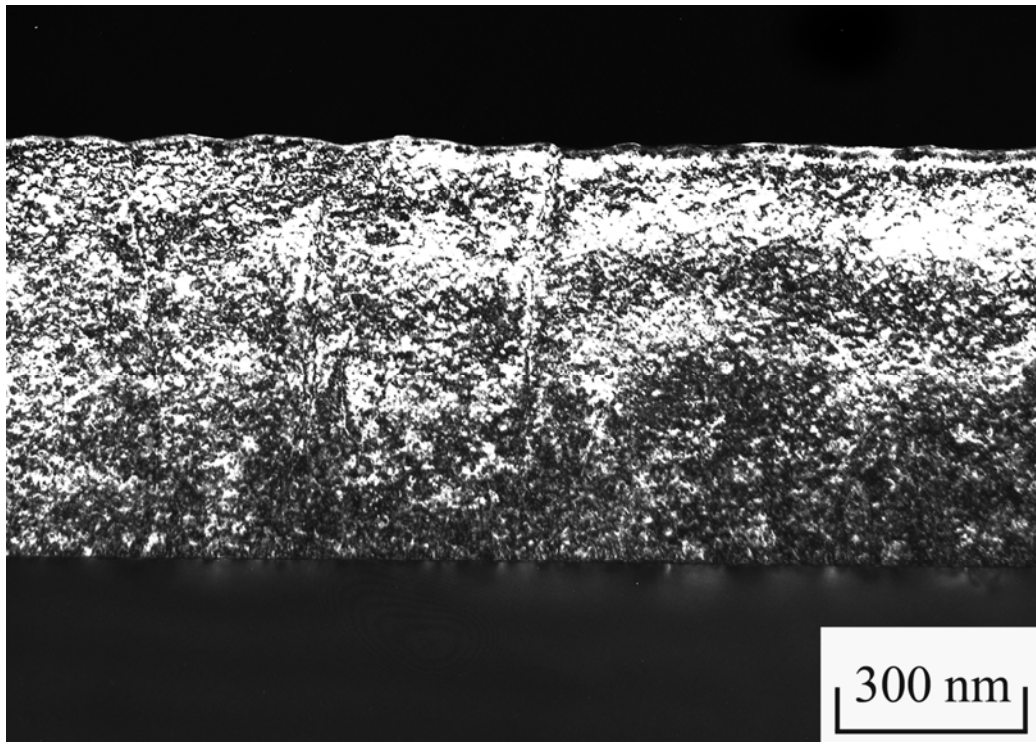


圖 13. (0002) ZnO 暗視野照片

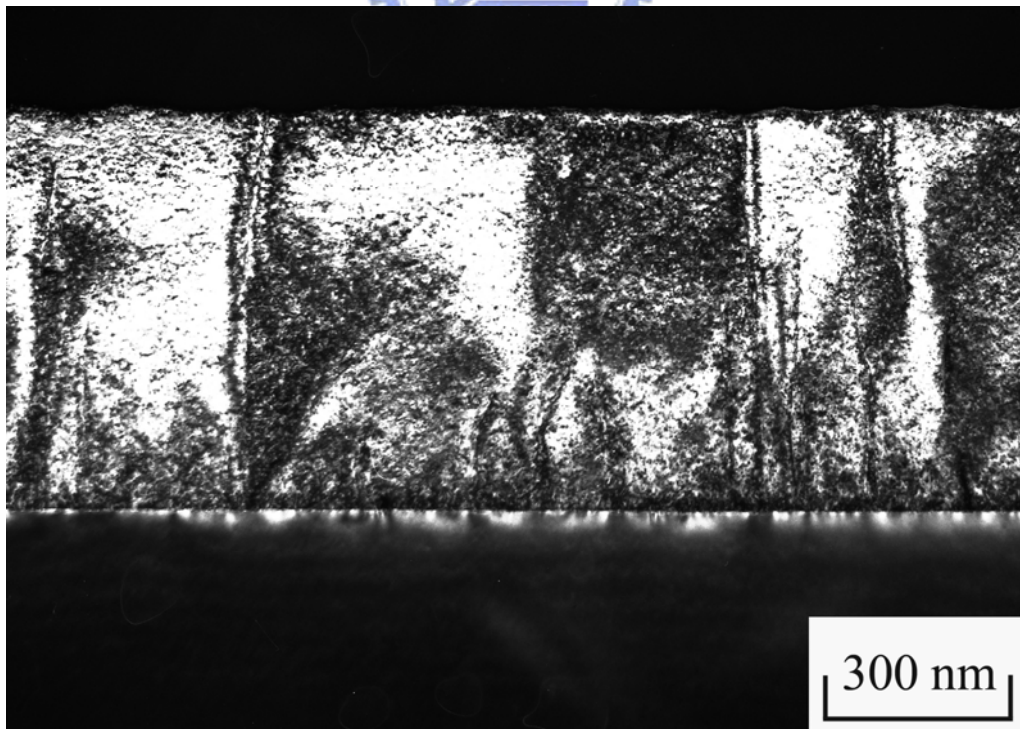


圖 14. (0004) ZnO 暗視野照片

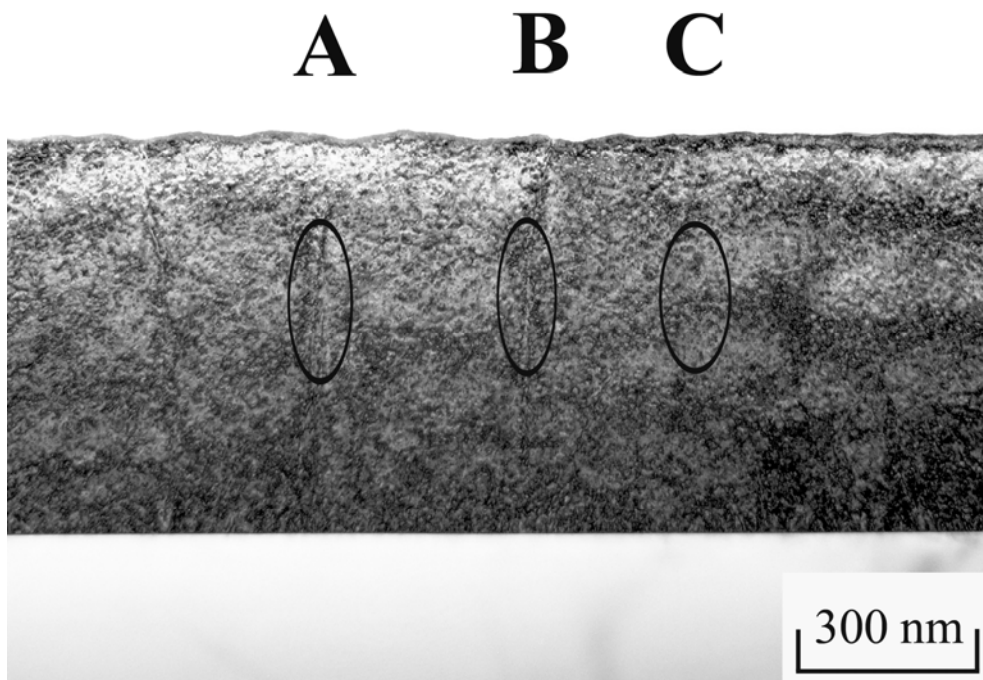


圖 15.  $\bar{g} = (0001)$ ZnO 明視野照片

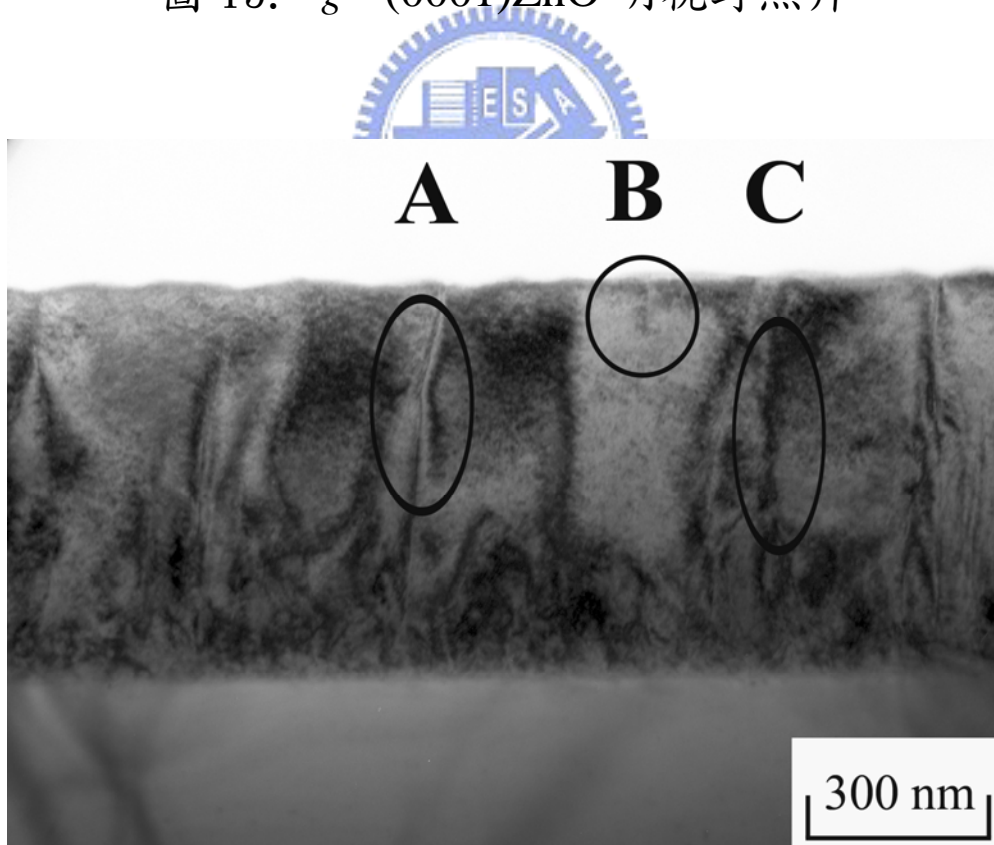


圖 16.  $\bar{g} = (0\bar{1}13)$  ZnO 明視野照片

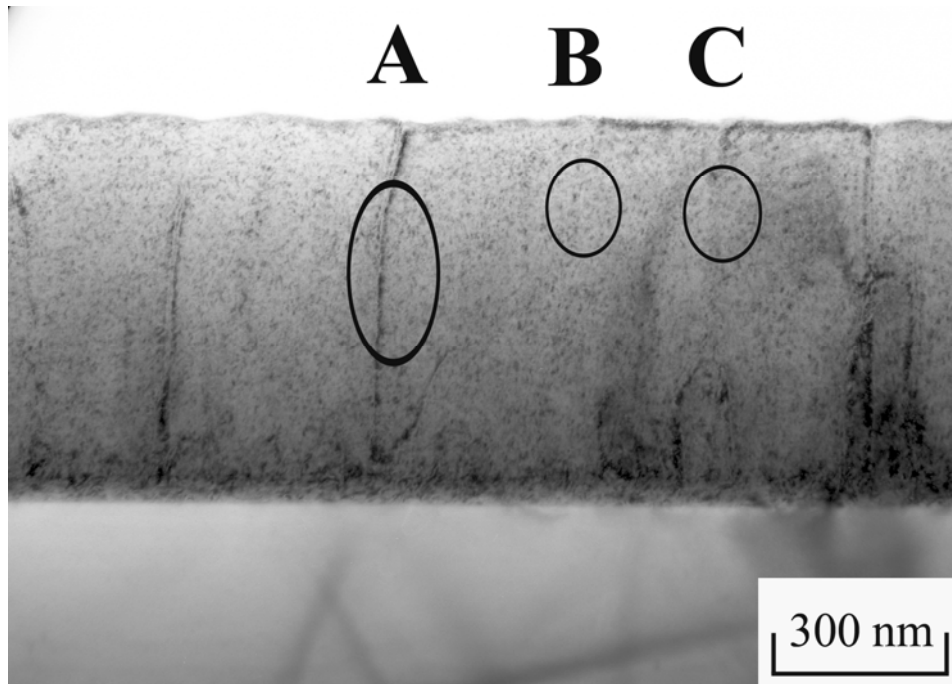


圖 17.  $\bar{g} = (10\bar{1}3)$  ZnO 明視野照片

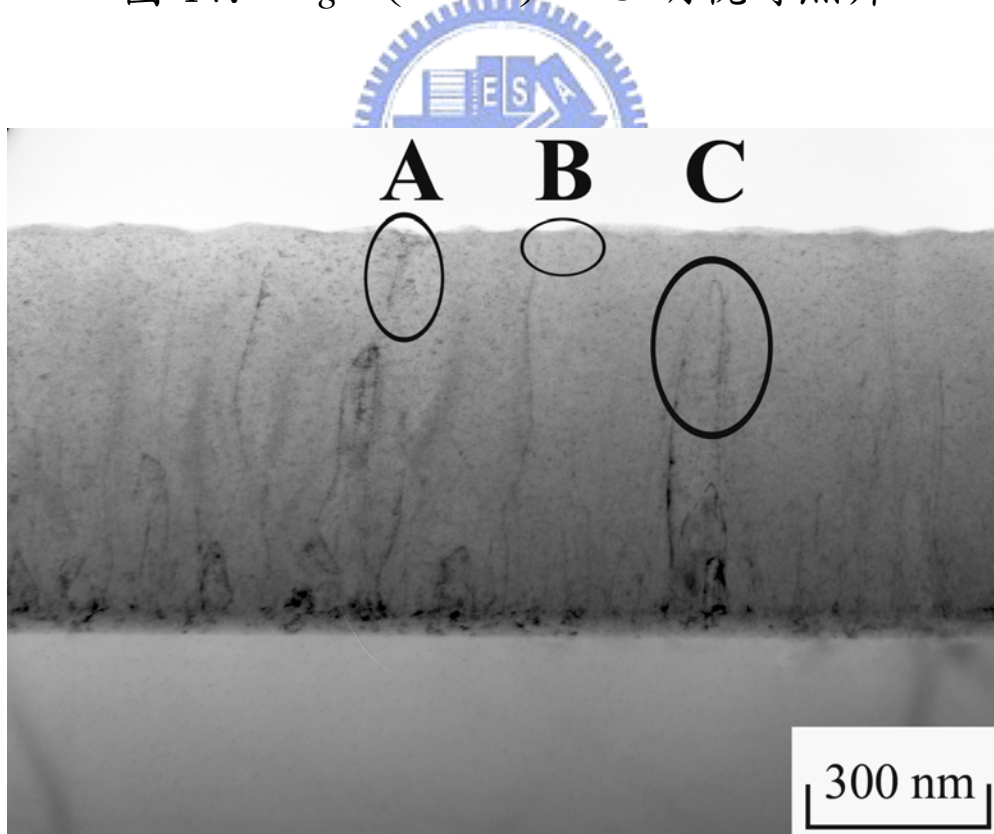


圖 18.  $\bar{g} = (11\bar{2}0)$  ZnO 明視野照片



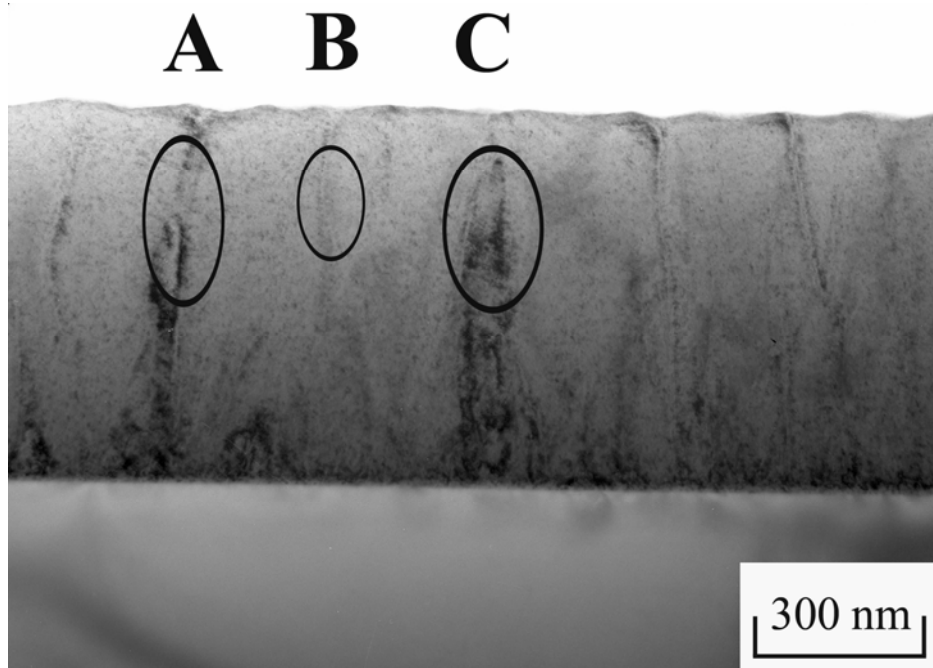


圖 19.  $\bar{g} = (11\bar{2}2)$  ZnO 明視野照片

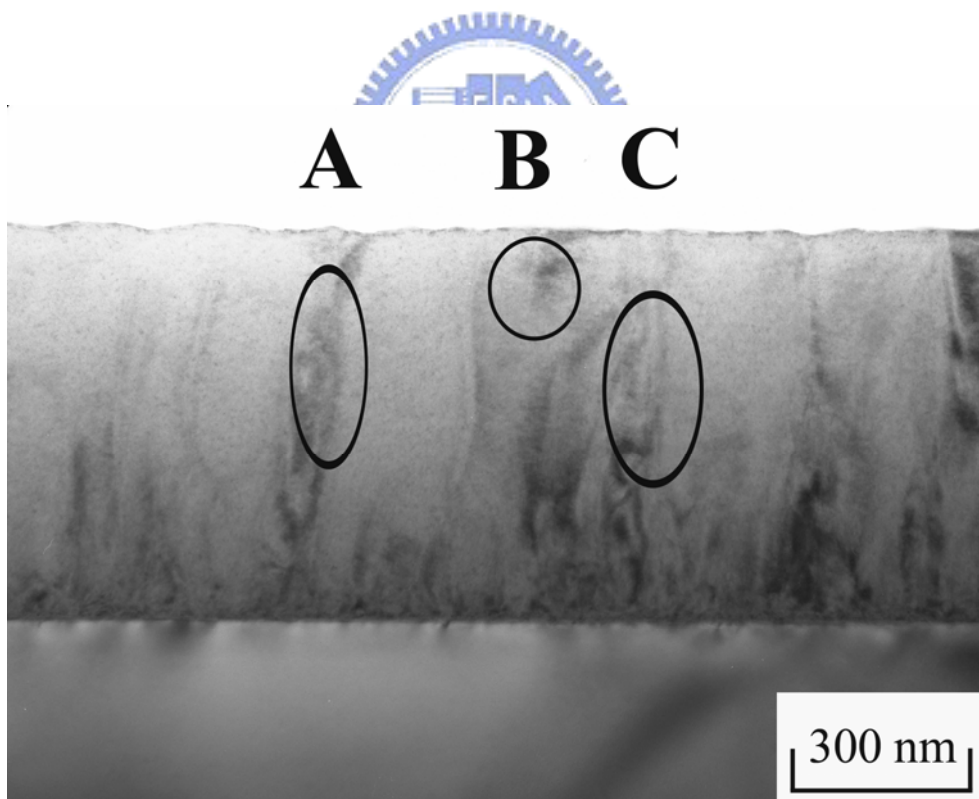


圖 20.  $\bar{g} = (21\bar{3}0)$  ZnO 明視野照片

### 三、SPM 電性量測分析

圖 21 以及圖 22 分別為探針直流電壓為 0.664V 以及給予 2V 交流電偏壓在 23kHz 頻率之原子力顯微鏡 AFM (atomic force microscopy) 以及掃描電容顯微鏡 SCM (scanning capacitance microscopy) 的照片。我們可以在圖 21 為俯視形貌圖中，發現晶粒的直徑大約介於 80~110 nm 之間，而比對圖 21 以及圖 22，我們可以發現到電容跟晶粒有著很大的相關性。在此值得一提的是，電容受形貌的影響可以分為兩個因素來討論，第一就是試片表面粗糙程度所造成的電容變化，第二就是晶粒中心跟晶界結構差異所造成的改變。

在此我們可以忽略表面粗糙程度所造成的影響，因為我們的試片平均高低差只有 1.2nm。因此 SCM 上面觀察到的對比影像，可以認定是晶粒及晶界差異所造成。圖 23 為  $dC/dV-V_{tip}$  曲線，我們針對圖 22 中 A 點之晶粒調變探針電壓 ( $V_{tip}$ ) 在 -3V~3V 之間所取得的  $dC/dV$  值作圖獲得曲線 (Grain A)，以及同樣方式針對圖 22 中 B 點之晶界做圖獲得曲線 (Boundary B)。我們發現 B 點的  $dC/dV$  值大於 A 點，這意味著針對 A 點與

B 點來說晶界的載子濃度是小於晶粒中心的。另外， $dC/dV-V_{tip}$  曲線的峰值可以定義為平帶電壓[31] 而對 Grain A 曲線跟 Boundary B 曲線來說其峰值有著 0.57V 的平移，而我們針對探針給予-0.7V 的電壓時，其對比也會減少，因此，SCM 的訊號分佈，並非是地形地貌及人工誤差所造成的。

關於平帶電壓的平移我們將他歸因於兩個原因，(1) 為捕獲電荷密度 (interface trap density ( $D_{it}$ ))，(2) 為 fixed charge density ( $N_f$ ) [26]。  $N_f$  只會造成  $dC/dV$  曲線的改變，但是  $D_{it}$  會造成  $dC/dV$  曲線以及應力的改變。我們可以藉由 Grain A 以及 Boundary B 兩曲線的形狀變化來分析是只有單純的平移，還是有整個曲線形狀受到延伸造成平移的變化，亦即確定在 Grain A 點以及 Boundary B 點，只受到  $D_{it}$  的影響或是共同受到  $D_{it}$  以及  $N_f$  的影響。在 2004 年 Hong *et al* [31] 提到我們可以藉由  $dC/dV$  曲線半高寬 (full width at half maximum FWHM) 對應的  $\Delta V$  相除的值來判斷是否只有  $D_{it}$  影響到  $dC/dV$  曲線。其原理是利用平坦帶電壓 (代表半導體表面能階並沒有彎

曲，此時在探針接觸區域並沒有空間電荷)，藉由相同  $dC/dV$  變化的值在空乏區 (depletion region)，代表空間電荷的變化，所對應施加探針的電壓變化，比值是 1 時，代表僅有受捕獲電荷密度 ( $D_{it}$ ) 之影響，而對 Grain A 以及 Boundary B 來說我們得到的比值，分別是 0.85 以及 0.91。這意味著  $dC/dV-V_{tip}$  曲線的改變不只受到  $D_{it}$  的影響也同樣受到少量  $N_f$  的影響。這代表著載子在晶粒中心與晶界對於電場的響應不同，其可能的因素為電子受到電場作用時，受到晶界結構的不連續，所造成載子被刃差排所造成的缺陷所吸引，使得對 SCM 響應不同。



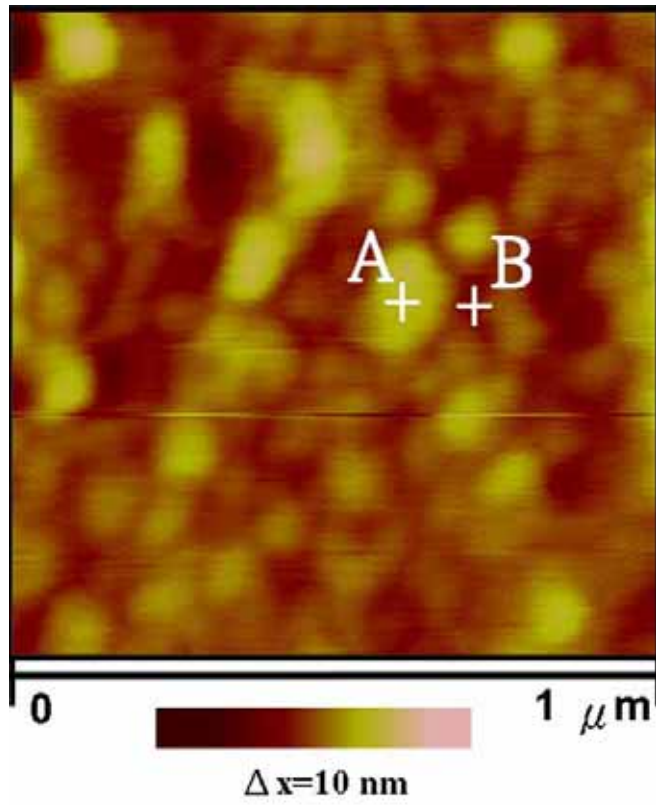


圖 21. AFM 圖

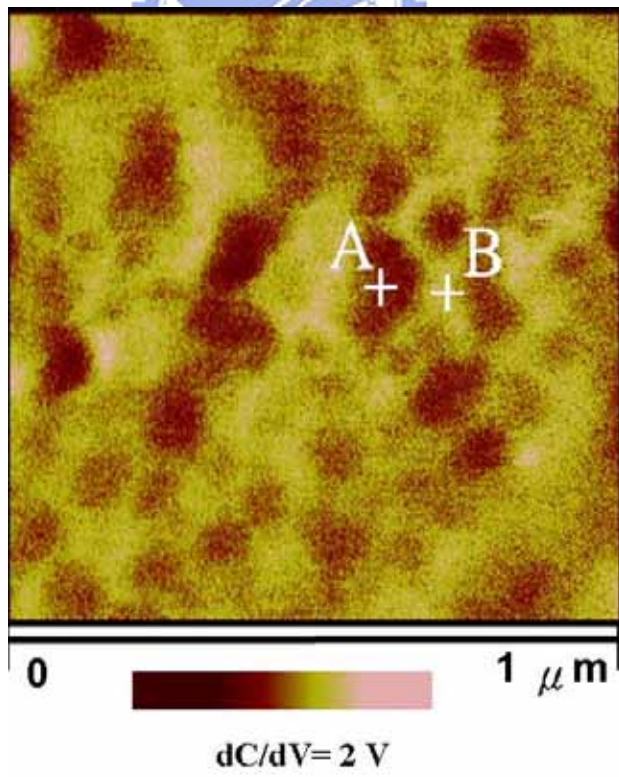


圖 22. SCM 圖

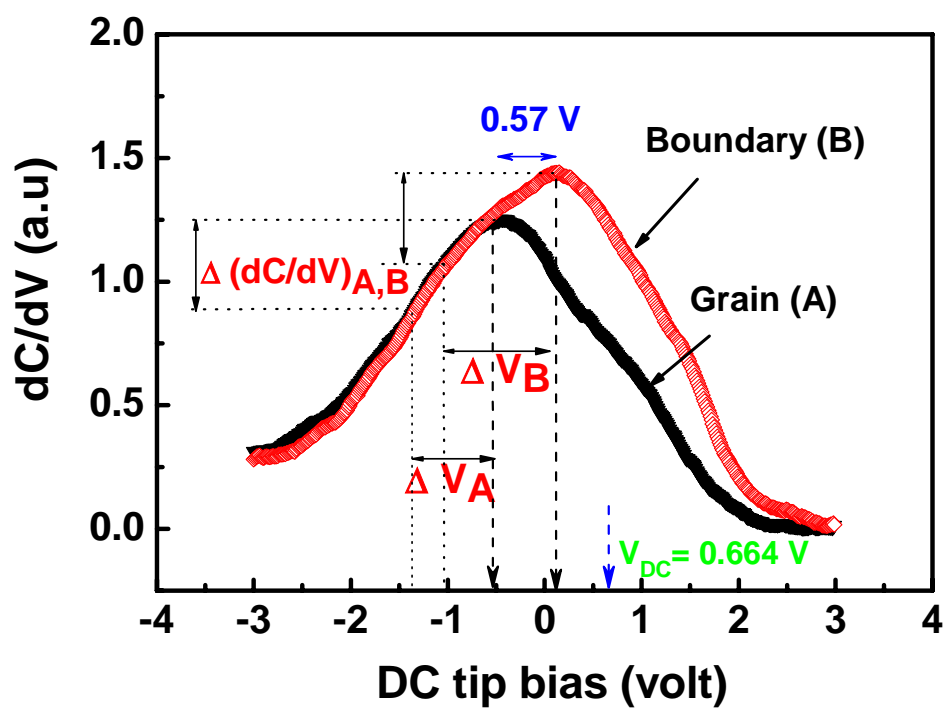


圖 23. 晶粒中心以及晶界的  $dC/dV$  對  $V_{tip}$  曲線



圖 24 及圖 25 分別為電壓施加於試片上電壓為 2V 及 -2V 下，所得到 AFM 與 C-AFM 的圖，由圖可明顯看到晶粒邊界比較不容易導電，如圖 25，而在相反電壓下，晶粒中心(磊晶核層)會產生漏電行為。為了去探討電流在磊晶核層及晶界的導電電性。因此，我們將探針移至磊晶核層及晶界上，量測電流及電壓關係圖。

圖 26 以及圖 27 為在給予探針  $V_{\text{tip}} = 3\text{V}$  的狀態下同時得到的 AFM 俯視圖跟 C-AFM 的電流圖，其中圖 27 為電流反向影像，圖 28 為圖 26 跟圖 27 疊在一起所得的圖，這種做法可以讓我們更容易的觀察磊晶核層以及晶界對於導電能力所產生的影響。我們可以發現，磊晶核層以及晶界部份的導電度有明顯的不同。我們進一步針對晶粒中心 A 點以及晶界 B 點作 I-V 曲線，其結果如圖 29 所示，其中實心黑色圓點曲線為晶粒 A 點取得，空心圓點曲線為晶界 B 點取得。而  $\ln(I/V^2)$  對  $(1/V)$  曲線也同樣表示在圖 29 之中。從曲線的特性我們利用 Fowler-Nordheim field emission 公式做分析，發現其斜率不同。這代表著在 AFM 探針和試片接面上有著一層絕緣層，而邊界的 I-V

曲線低於晶粒中心的 I-V 曲線也意味著在晶界區域有著較高的能障。 Tivarus et al. [32]根據理論計算發現，若對於有帶負電的貫穿差排存在，會使載子的能障升高，進而使電流降低。





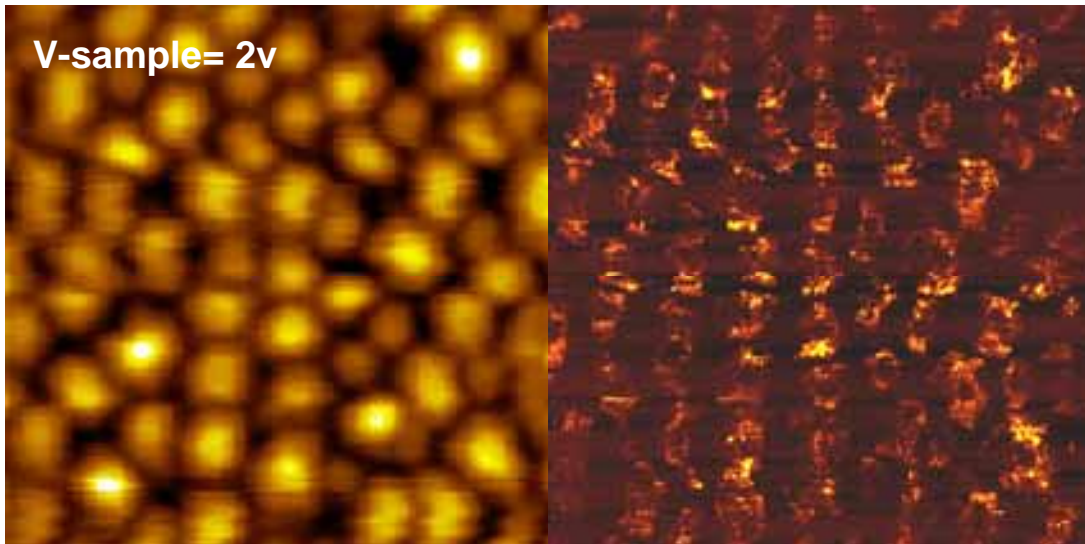


圖 24. AFM 及 C-AFM 在逆偏壓 ( $V_{\text{sample}} = 2 \text{ V}$ ) 照片

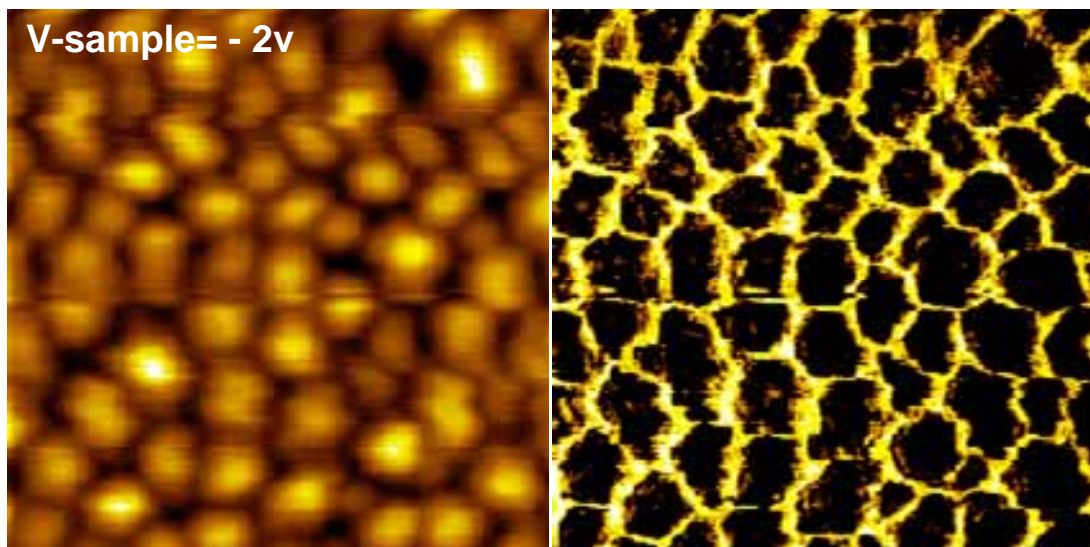


圖 25. AFM 及 C-AFM 在正偏壓 ( $V_{\text{sample}} = -2 \text{ V}$ ) 照片

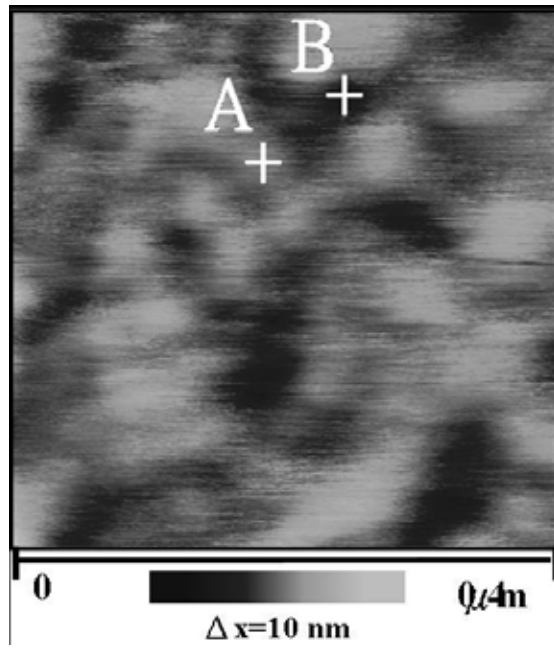


圖 26. AFM 形貌圖

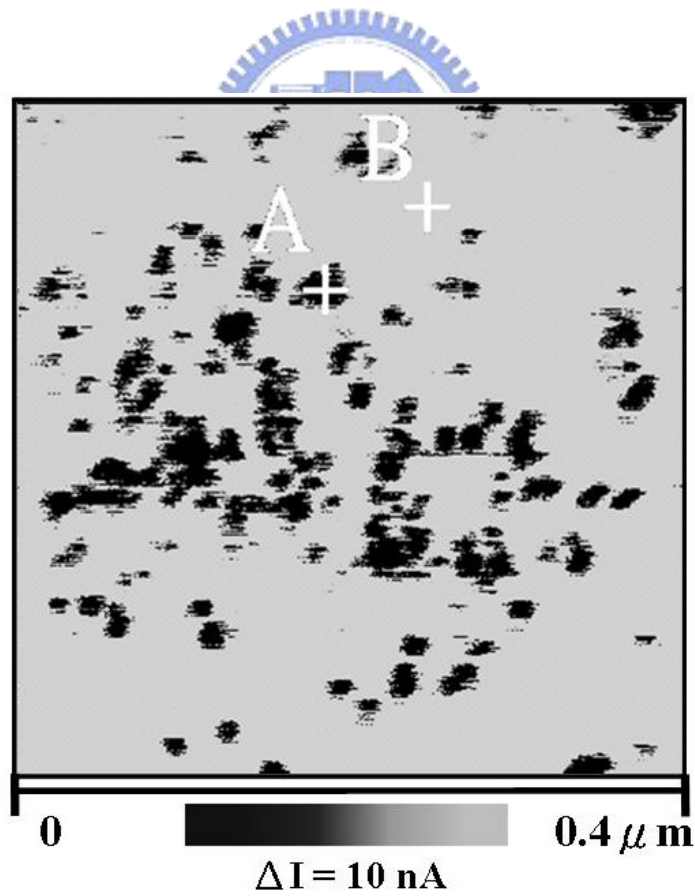


圖 27. C-AFM 電流分布圖

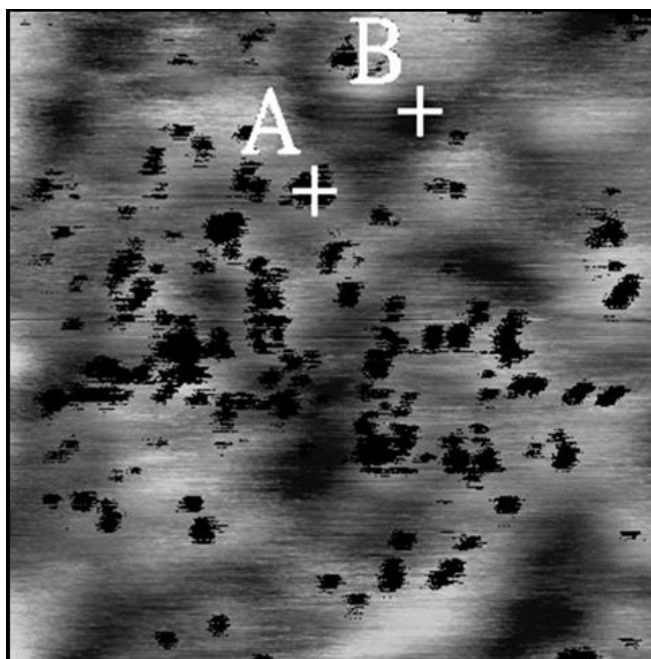


圖 28. AFM 及 C-AFM 疊合圖

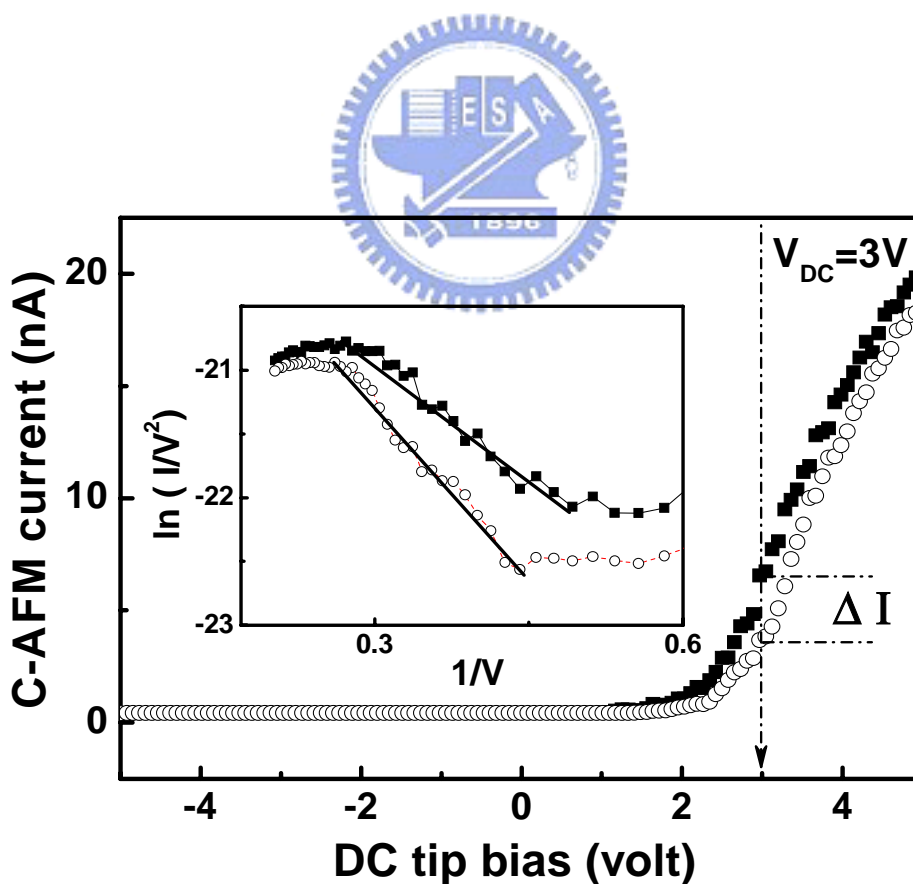


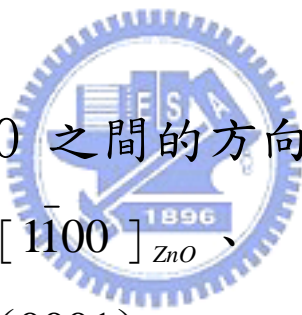
圖 29. I-V 曲線圖以及  $\ln(I/V^2)$  對  $1/V$  圖

## 結論

利用PLD方法在藍寶石( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )基板上成長氧化鋅( $\text{ZnO}$ )，磊晶薄膜在(0001)氧化鋁基板上。

一、氧化鋅磊晶薄膜在(0001)氧化鋁基板上為柱狀晶形成長，在晶界上有很高密度的差排，而中心則是 $\text{ZnO}$ 晶格排列有序磊晶核層。差排主要為刃差排，其布格向量為 $\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 。

二、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  與  $\text{ZnO}$  之間的方向關係為


$$\begin{aligned} & [\bar{1}210]_{\text{Al}_2\text{O}_3} // [\bar{1}100]_{\text{ZnO}}、 \\ & (0001)_{\text{Al}_2\text{O}_3} // (0001)_{\text{ZnO}}、 \\ & (10\bar{1}0)_{\text{Al}_2\text{O}_3} // (11\bar{2}0)_{\text{ZnO}} \text{ 和} \\ & (10\bar{1}2)_{\text{Al}_2\text{O}_3} // (11\bar{2}2)_{\text{ZnO}}。 \end{aligned}$$

三、具有高密度刃差排的晶界，捕捉電荷密度( $D_{it}$ )高於磊晶核層，而在磊晶核層上具有載子密度分佈。具有高密度刃差排的晶界，會使得載子所需突破能障增加，而降低導電行為。因此，氧化鋅磊晶薄膜電性

的變化主要是受到晶界刃差排的影響。



## 參考文獻

- [1] S. S. Brenner and G. W. Sear, *Acta Metallurgica*, 4, May 1956. P.9
- [2] Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology./V.22, Subvolume a. Intrinsic Properties of Group IV Elements and Y. Chen, D. M. Bagnall, H. Koh, K. Park, Z. Zhu, T. Yao, *J. Appl. Phys.*, 84, 3912, 1998. P.9
- [3] 郭旭祥，國立成功大學材料科學及工程學系碩士論文，2000。P.9
- [4] R. Dagani, *C\$EN News* October, 27, 2000. A. Thiaville, J. Miltat, *Science*, 284, 1929(1999). P.9
- [5] Y.Y. Wu, H.Q. Yan, M.H. Huang, B. Messer, J.H. Song, and P.D. Yang, *Chem. Eur. J.*, 8,1261 (2002). P.9
- [6] H. Murakami, M. Hirakawa, C. Tanaka, and H. Yamakawa, *Appl. Phys. Lett.*, 76, 1776(2000). P.9
- [7] Z.R. Dai, Z.W. Pan, and Z.L. Wang, *Adv.Func. Mater.*, 13,9(2003). P.9
- [8] Y.H. Leung, A.B. Djursic, J. Gao, M.H. Xie, Z.F. Wei, S.J.



- Xu, W.K. Chan, Chem. Phys. Lett. 394, 452 (2004). P.9
- [9]Z.L. Wang, X.Y. Kong, J.M. Zuo, Phys. Rev. Lett, 91,  
185502-1(2003). P.9
- [10]W.L. Zhou, J.B. He, J.Y. Fang, T.A. Huynh, T.K. Kennedy,  
K.L. Stukes, and C.J. O'Connor, J. Appl., 93,7340(2003). P.9
- [11]J.J. Wu, and S.C. Liu, J. Phys. Chem. B, 106, 9546 (2002).  
P.9
- [12]楊明輝，工業材料，2001年11月。P.9
- [13] 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, and M. Kawasaki, Nature Mater. 4, 42  
(2005). P.9
- [14] H. M. Ng, D. Doppalapudi, T. D. Moustakas, N. G.  
Weimann, and Eastman, Appl. Phys. Lett. 73, 821 (1998).  
P.10, 11
- [15] T. Sugahara, H. Sato, M. Hao, Y. Naoi, S. Tottori, K.  
Yamashita, Nishino, L. T. Romano, and S. Sakai, Jpn. J.  
Appl. Phys. Part 2 ,37, L398 (1998). P.10, 11

- [16] J. W. P. Hsu, M. J. Manfra, R. J. Molnar, B. Heying, and J. S. Speck, Appl. Phys. Lett. 81, 79 (2002). P.10, 11
- [17] E. J. Miller, D. M. Schaadt, E. T. Yu, C. Poblentz, C. Elsass, and Speck, J. Appl. Phys. 91, 9821 (2002). P.10, 11
- [18] 吳俊毅，國立交通大學材料科學及工程學系碩士論文，2002。P.10, 11
- [19] A.M. Morales, and C.M. Lieber, Science, 279,208(1998). P.10, 11
- [20] W.I. park, D.H. Kim, S.W. Jung, and G.C. Yi, Appl. Phys. Lett., 80,4232(2002). P.10, 11
- [21] T.J. Trentler, K.M. Hickman, S.C. Goel, A.M. Viano, P.C. Gibbons, and W.E. Buhro, Science, 270, 1791(1995). P.10, 11
- [22] Y. Li, G.W. Meng, L.D. Zhang, and F. Philipp, Appl. Phys. Lett., 76, 2011(2000). P.10, 11
- [23] L.J. Lauhon, M. S. Gudiksen, D. Wang and C.M. Lieber, Nature, 420, 57(2002). P.10, 11
- [24] Yefan Chen, D. M. Bagnall, Hang-jun Koh, K.-T. Park, K. Hiraga, Z. Zhu, and Takafumi Yao, J. Appl. Phys. 84, 3912



(1998). P.10

[25] F. Vigué, P. Vennéguès, S. Vézian, M. Lau gt, and J.-P.

Faürie, Appl. Phys. Lett. 79, 194 (2001). P.10, 40

[26] S. H. Lim, J. Washburn, Z. Liliental-Weber, and D. Shindo,

J. Vac. Sci. Technol. A 19, 2601(2001). P.10

[27] 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, and M. Kawasaki, Nature

Mater. 4, 42 (2005). P.10

[28] K. Ip, Y. W Heo, D. P. Norton, S. J Peatron, J. R. LaRoche,

and F. Ren, Appl. Phys. Lett. 85, 1169 (2004). P.15

[29] F. Vigué, P. Vennéguès, S. Vézian, M. Lau gt, and J.-P.

Faürie, Appl. Phys. Lett. 79, 194 (2001). P.15

[30] S. H. Lim, J. Washburn, Z. Liliental-Weber, and D. Shindo,

J. Vac. Sci. Technol. A 19, 2601(2001). P.19

[31] Y. D. Hong, Y. T. Yeow, W. K. Chim, K. M. Wong, and J.

J. Kopanski, IEEE Trans. Electron Devices 51,1496 (2004).

P.40

[32] C. Tivarus, Y. Ding, and P. Pelz, J. Appl. Phys. 92, 6010

(2002). P.45

[33] Hee-Bong Kang, Kiyoshi Nakamura, Sung-Hwan Lim, and  
Daisuke Shindo, Jpn.J. Appl. Phys. 37,781 (1998). P.45

