

國立交通大學
光電工程學系顯示研究所

碩士論文

摻雜銦/鎵之氧化鋅奈米結構與光學特性之
研究

**Study on Optical Properties of
Indium/Gallium Doped Zinc Oxide
Nanostructures**

研究生：楊子民

指導教授：郭浩中教授

中華民國九十六年十一月

摻雜銦/鎵之氧化鋅奈米結構與光學特性之研究

Study on Optical Properties of Indium/Gallium Doped Zinc
Oxide Nanostructures

研究生:楊子民

Student: Tz-min Yang

指導教授:郭浩中 教授

Advisor: Prof. Hao-chung Kuo

國立交通大學
顯示科技研究所
碩士論文

A Thesis
Submitted to Display Institute
College of Electrical Engineering and Computer Science
National Chiao Tung University
in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of
Master
In
Display

November 2007

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十六年十一月

摻雜銦/鎵之氧化鋅奈米結構與光學特性之研究

研究生:楊子民

指導教授:郭浩中 教授

交通大學顯示科技研究所

摘要

在此篇論文中，探討利用熱蒸鍍法在兩段式溫控真空爐管系統之銦/鎵摻雜氧化鋅奈米結構成長及特性的研究。在本人實驗中成功地在金奈米粒子覆蓋的矽/二氧化矽基板上成長出具有不同銦元素濃度(含量小於 1%)的氧化鋅奈米柱以及在不同成長環境下鎵元素含量為 1%的氧化鋅薄膜。之後利用掃描電子顯微鏡圖像、穿透式電子顯微鏡圖像、X 光繞射圖、能量散佈光譜、四點探針、光激發螢光發光光譜和 N&K 薄膜測厚儀來分析結構上、成分上、電性以及光性的性質。

在第一部份實驗中，從 SEM 圖形上發現長度大約為 500 奈米、直徑範圍介於 20 至 80 奈米的銦摻雜氧化鋅奈米柱。並且從掃描式電子顯微鏡圖像及穿透式電子顯微鏡圖像的量測結果中，奈米柱的頂端發現具備催化劑效果之金奈米粒子的存在，而證實奈米柱成長乃經 VLS 機制。經由 XRD 的結果得到晶體品質隨著藉 EDS 量測而得的銦摻雜濃度的增加而降低。在光激發螢光發光光譜中，從奈米柱之近傳導帶發射訊號隨著提昇的銦摻雜濃度產生的藍移以及其強度的削減，分別可藉由 Burstein-Moss 效應和施子引發的非輻射性復合來解釋。

在第二部份實驗中，從 SEM 圖形上發現厚度大約為 100 奈米的鎵摻雜氧化鋅薄膜。在經由氧流量調變實驗中，從掃描式電子顯微鏡圖像中得到薄膜表面形態幾乎相同，但從 X 光繞射圖得到的晶體品質和四點探針得到的片電阻值均隨著氧流量的下降而降低。另外隨著成長溫度的提昇，薄膜具有更粗糙的表面形態、更好的晶體品質以及更高的導電率。在光激發螢光光譜中，綠光帶發射訊號強度隨氧流量的減少而增強，除此之外，由於成長溫度的提昇所造成的近傳導帶發射訊號的藍移以及綠光帶訊號強度的降低，可分別以電子載子濃度的提昇和氧缺陷的減少作為解釋。

Study on Optical Properties of Indium/Gallium Doped Zinc Oxide Nanostructures

Student: Tz-min Yang

Advisors: Prof. Hao-chung Kuo

Institute of Display, National Chiao Tung University

Abstract

In this thesis, I study on the growth and characterizations of indium/gallium doped zinc oxide nanostructures in a two-zone temperature controlled vacuum furnace system by using a thermal evaporation method. Zinc oxide nanorods doped with different indium concentration (<1%) and 1% gallium doped zinc oxide thin films prepared at various growth conditions were successfully synthesized on gold nanoparticle coated Si/SiO₂ substrates in my experiments. Afterwards, the structural, componential, electrical and optical properties were analyzed by Scanning Electron Microscope (SEM), Transmission Electron Microscope (TEM), X-ray Diffraction (XRD), Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), four-point probe, Photoluminescence (PL) and N&K measurement.

In the first section of my experiments, indium doped zinc oxide nanorods with about 500 nm in length and 20~80 nm in diameter were found in the SEM images. From the SEM and TEM results, gold nanoparticles which act as catalyst were observed to be located on the top of the nanorods, which testified the nanorods were formed via VLS mechanism. It was found that the crystal quality degraded with the increasing indium doping concentration, examining by the EDS measurement, from the XRD investigation. PL shows the slight blue-shift and the depressed intensity of the near-band-edge (NBE) emission of the nanorods with higher indium doping concentration, which can be explained by Burstein-Moss effect and the formation of donor-induced nonradiative recombination centers, respectively.

In the second section, gallium doped zinc oxide thin films with about 100 nm in thickness were found in the SEM images. In the modulation of oxygen flow rate, the surface morphologies of the films were almost the same but the crystal quality and sheet resistance degraded and decreased with the lower oxygen flow rate from the results of XRD and four-point probe, respectively. On the other hand, with the higher growth temperature, the rougher surface morphologies, better crystal quality and higher electric conductivity of the films were obtained. From PL spectra, the intensity of green band (GB) emission was found to increase with the lower oxygen flow rate. In addition, the blue-shift NBE emission and depressed GB emission intensity resulted from the higher growth temperature can be interpreted as the enhanced electron carrier concentration and the reduction of oxygen-related defects, respectively.

誌 謝

回憶過去的兩年多來，經歷過兩個截然不同的實驗室的我，在這說長不長說短不短的兩年光陰，陪伴著我走過遙遠里程和支持我能不受風雨阻撓的人，如在適時伸出援手的郭浩中老師、亦師亦友的柯宗憲學長(憲哥)、不辭辛苦傾囊相授的朱家璞(CP 朱)同學以及在 B44 中相處兩年能吃苦耐勞的同袍戰友林義淵(嘍囉)和諸位學長(昌哥、晉哥)學弟(華爺)等，在此非常感謝有你們的陪伴以及幫助。

首先感謝能夠在我面臨更換實驗室時，適時能夠傾聽我的想法以及接納我成為新實驗室一員的郭老師。在這一年多來在 group meeting 的辛勤指導，再加上平日的教育薰陶，使得我能夠快速的在實驗上踏上軌道。也很感謝郭老師能夠容忍我平日的怠惰心理，我未來必將謹記於心，積極處事。

接著還要感謝在實驗上不時指導以及協助我的憲哥。可以說是剛進實驗室的我所最需在實驗上倚賴的對象，除了在實驗研究方面，這一年來也跟憲哥談論了許多未來的生涯規劃等等，在多方考慮之下著實讓我受益良多。在電子遊戲競技方面，這區塊也算是互有口頭上的切磋，期待有朝一日能夠擺脫嘴砲在戰爭網的星海二上跟憲哥一較高下。

在同學方面，對於整個實驗室的环境生態的導覽協助，那可非 CP 朱莫屬。在這位理著平頭帶著眼鏡，擁有粗獷身材堅強背肌的男人不做他人就是 CP 朱，但在魁梧外表下卻暗藏著了解人類心理的強力技能，也因此能夠勝任帶領我踏入新實驗室殿堂的同學。雖然名車資訊他一把罩，但獨缺一台小 50，也因此 06、07 新竹漫遊就由我跟嘍囉來帶領。

最後談到 B44 這神聖殿堂，裡面人物臥虎藏龍，其中嘍囉算是一個全身防禦為負值，沒裝任何殺傷力武器，但卻能夠刻苦耐勞的超強神人，有時遭遇不順遂時，想到嘍囉式精神我就感到無比勇氣，就像他在我身旁開啟戰勝靈氣引導著我，倍感堅強。雖說 B44 沒有豪華舒適座椅，也沒有喝到爽的飲料(網咖??!!)，但在那邊我可以感受到不怕困難、逆來順受的強烈意志。

目 錄

摘要 (中文).....	i
摘要 (英文).....	ii
誌謝.....	iii
目錄.....	iv
表目錄.....	vi
圖目錄.....	vii
第一章 緒論及實驗動機.....	1
1-1 奈米科技和低維度奈米結構之介紹.....	1
1-2 氧化鋅之基本性質.....	3
1-3 低維度氧化鋅奈米結構之合成方法簡述.....	6
1-4 實驗動機.....	9
第二章 理論背景及實驗儀器設備.....	11
2-1 一維氧化物半導體之成長機制.....	11
2-2 掃描電子顯微鏡和穿透式電子顯微鏡.....	13
2-3 能量散佈光譜和選區電子繞射.....	19
2-4 X 光繞射.....	21
2-5 四點探針.....	23
2-6 光激發螢光發光.....	23

2-7 真空爐管系統.....	27
第三章 實驗流程、結果及討論.....	29
3-1 第一部份：銻摻雜氧化鋅奈米柱結構、光學性質之研究.....	29
3-2 第二部份：鎵摻雜氧化鋅薄膜電性、光學特性之研究.....	41
第四章 總結.....	49
第五章 未來展望和期許.....	51
參考文獻.....	52



表 目 錄

表 1-2-1 氧化鋅基本物理參數.....	4
------------------------	---



圖 目 錄

圖 1-1-1	奈米結構製成示意圖.....	2
圖 1-2-1	氧化鋅晶格結構.....	5
圖 1-3-1	六種達成一維成長策略的示意圖.....	7
圖 1-3-2	雷射消融系統示意圖.....	9
圖 2-1-1	(A)VLS 各個階段成長示意圖 (B)金和鎳的 binary phase diagram.....	12
圖 2-1-2	從 TEM 同步拍攝下,鎳奈米線從金奈米粒子中之成長情形.....	13
圖 2-2-1	電子束入射介質之後的各種行為.....	14
圖 2-2-2	電子顯微鏡系統示意圖.....	14
圖 2-2-3	TEM 架構示意圖.....	17
圖 2-4-1	X-ray diffractor 基本架構.....	22
圖 2-4-2	Bragg's Law 之圖形推導.....	22
圖 2-6-1	四點探針之基本架構.....	23
圖 2-6-1	PL 系統之基本架構.....	24
圖 2-6-2	輻射復合可能路徑之能帶圖.....	25
圖 2-7-1	真空爐管系統實體圖.....	27
圖 2-7-2	真空爐管系統示意圖.....	28
圖 3-1-1	覆蓋於矽基板上之金奈米粒子之 SEM 圖形.....	30

圖 3-1-2	各種氧化鋅奈米柱的低倍率 SEM 圖形.....	31
圖 3-1-3	各種氧化鋅奈米柱的較高倍率 SEM 圖形，其中紅色箭頭指出位於奈米柱頂端的奈米粒子.....	31
圖 3-1-4	XRD theta-2theta 圖形.....	32
圖 3-1-5	各種不同銻濃度摻雜氧化鋅奈米柱之 TEM 圖形.....	33
圖 3-1-6	各種不同銻濃度摻雜氧化鋅奈米柱之柱狀結構部份 EDS 譜.....	34
圖 3-1-7	各種不同銻濃度摻雜氧化鋅奈米柱之頂端部份 EDS 譜.....	34
圖 3-1-8	各種不同銻濃度摻雜氧化鋅奈米柱之 SAED 圖形.....	36
圖 3-1-9	各種不同銻濃度摻雜氧化鋅奈米柱之 PL 光譜，其中插圖為紫外光區 PL 光譜的圖形.....	38
圖 3-1-10	各種不同銻濃度摻雜氧化鋅奈米柱之低溫 PL 光譜，其中下圖為紫外光區 PL 光譜的圖形.....	39
圖 3-1-11	各種不同銻濃度摻雜氧化鋅奈米柱之反射率頻譜圖.....	40
圖 3-2-1	鎵摻雜氧化鋅薄膜之 EDS 譜.....	41
圖 3-2-2	鎵摻雜氧化鋅薄膜之表面形態 SEM 圖形 (a) 為不同氧流量調變下的薄膜；(b) 為不同成長溫度下的薄膜.....	42
圖 3-2-3	鎵摻雜氧化鋅薄膜之 XRD (a) 為不同氧流量調變下的薄膜；(b) 為不同成長溫度下的薄膜.....	44
圖 3-2-4	鎵摻雜氧化鋅薄膜之片電阻值 (a) 黑線為氧流量調變下的薄	

膜；(b) 紅線為不同成長溫度下的薄膜.....45

圖 3-2-5 鎵摻雜氧化鋅薄膜之 PL 光譜 (a) 為氧流量調變下的薄膜；(b) 為不同成長溫度下的薄膜，其中插圖為紫外光區的 PL 光譜.....47



第一章 緒論及實驗動機

1-1 奈米科技(nanotechnology)和低維度(low dimensional)奈米結構之介紹

諾貝爾獎得主 Richard Feynman 預言在公元兩千年時世界上將會誕生出類似於一個分子，甚至是一個原子大小的產品。在 1959 年期間，由此知名物理學家在 “There’s Plenty of Room at the Bottom” 文章中首先提出奈米科技這項概念。這是一個非常大膽的觀點，因為它象徵著一個製造領域及基礎經濟的轉移，就好像是第二次工業革命的到來。而這變遷即現今所謂的 “奈米科技革命(nanotechnology revolution)”，且多數的人們認為 Feynman 博士的那一席話代表著奈米科技的誕生。

其中電腦工業只是微型化(miniaturization)趨勢下的一個例子。“變小”一詞在大部分的工業中指的是藉由縮小產品體積來增加其產品及服務上的能力和價值。舉例來說，生化科技的進展和新興藥品的研發是微型化以及新穎材料使用的直接證據。雖工具趨往縮小化，且其計算能力、診斷能力及分析能力卻得到了提昇亦為微型化的特點。隨著微型化的益處使得生化科技公司及其研究人員能夠以較少的時間、金錢和材料來完成更複雜的生化實驗。於此更加速了新興發現，且最終得以將新藥品或產品以較短的時間誕生量產。另外奈米科技使許多公司和研究人員以其他科技原先所不去使用的材料或物質來設計出前所未有的革命性新產品。

奈米科技被不嚴謹的定義為尺寸介於 1 到 100 奈米的功能性構造之研究，且活躍在各種不同的研究領域。近幾十年間無疑的許多有機化學家已經藉由化學合成方式成功設計和製造出類似的結構。更在最近十年間表面顯微(surface microscopy)、矽製成、生物化學、物理化學和計算機工程領域的發展已經提供對這些原子大小等級結構一定程度的理解、製造以及

運用。

由於一次以一個原子來建構出物質或分子的吸引力，以及新技術上的能力允許創造出對大眾頗具影響力的材料和元件，使得奈米科技的研究持續不斷在突破。此新興科學的快速成長再加上其廣泛的應用性，使奈米科技將成為 21 世紀舉足輕重的產業。

奈米科技在整體結構上的製造是將眼光放在比單一分子還要來的大的結構。通常奈米科學家希望製造出相同陣列或複雜陣列(arrays)的分子結構，甚至是超越微觀(microscopic)的界線而跨越到巨觀(macrosopic)尺度的結構。為了達成上述的目的，有兩種不同的方法，分別為“top-bottom”和“bottom-up”，如圖 1-1-1 所示。使用掃描式探針顯微技術(scanning probe microscopy)來建構出物體和分子陣列為 top-bottom 方法的一個例子。而設計出依據化學相互作用規則(rules of chemical interactions)達成二維或三維化學系統一致性的構造為 bottom-up 方法的其中一例。top-bottom 方法的優點在於能夠敏銳且精確的製造出奈米結構，但其缺點為缺乏量產的能力。相反的，bottom-up 方法則沒有這類的問題。

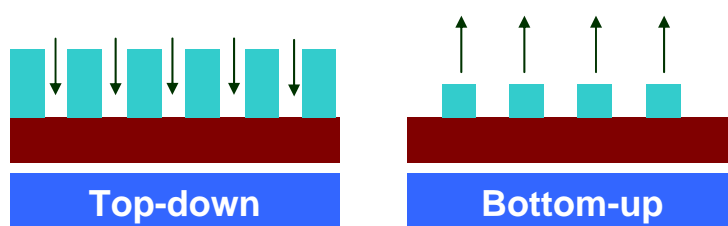


圖1-1-1 奈米結構製成示意圖

二維(2D)奈米結構(如量子井)[1]已經被廣泛的研究，基於製成容易，如使用 molecular beam epitaxy(MBE)[2]技術。再過去 20 年間歸功於許多研究團隊的努力，使得零維(0D)奈米結構(如量子點)[3]也得到重大的進

展。將量子點當作模型系統(model system)，再加上藉由研習隨著體積的變化而改變的物質基本性質[4]，可學習到大量有趣的物質的化學及物理性質。利用量子點作為元件的有效的成份(active components)，而各式各樣的奈米元件因此製造出來，如量子點雷射[5]、單電子電晶體(single-electron transistors)[6]、記憶單元[7]、感測器(sensors)[8]、光探測器(optical detectors)[9]和發光二極體[10]...等。近年來一維(1D)奈米結構，如奈米線(nanowires)、奈米柱(nanorods)、奈米帶(nanobelts)和奈米管(nanotubes)，由於它們在物理上獨特的應用(介於微觀和巨觀物理之間)以及奈米元件的製成方面，使成為大量受到研究的焦點。一維奈米結構提供了良好的系統，在其電性、光性及溫度傳導(thermal transport)和材料的維度及尺寸縮小的關係之研究，當然量子侷限效應(quantum confinement effect)也不利外。它們也被期盼在電子、光電、電化學(electrochemical)及電機械(electromechanical)奈米元件領域扮演內部連接或多功能性單元的重要角色。

和量子點、量子井的情況不同，一維奈米結構的發展是緩慢的，直到最近才有比較大的突破，原因在於合成或製造出具有良好的維度控制、表面型態、晶向純度(phase purity)和化學成份的奈米結構頗具困難度。雖然現今一維奈米結構能夠使用各種奈米微影技術(nanolithographic techniques)製成[11]，諸如 electron-beam writing、focused-ion-beam writing、x-ray lithography 和 extreme-UV lithography，而更進一步的將這些技術提昇得以大量生產，且具低廉成本，是其發展的目標。基於化學合成方式(將於下面章節闡述)來生產的一維奈米結構，就其生產成本及生產量而言不失為良好的替代方案。

1-2 氧化鋅(zinc oxide)之基本性質

表 1-2-1[12]中詳細地列出氧化鋅的基本物理參數。在表中還是存在著一些未確定的數值，如 P 型氧化鋅由於資料來源較缺乏，因此電動遷移率(hole mobility)和有效質量(effective mass)是不確定的。同樣的溫度傳導係數的數據其變動值也很大，可能原因為晶體缺陷影響所產生的結果(如 dislocations[13])。且載子遷移率的值無疑的會隨著晶體本身的品質而有所變化。

表1-2-1 氧化鋅基本物理參數

Property	Value
Lattice parameters at 300 K	
a_0	0.32495 nm
c_0	0.52069 nm
a_0/c_0	1.602 (ideal hexagonal structure shows 1.633)
u	0.345
Density	5.606 g/cm ³
Stable phase at 300 K	Wurtzite
Melting point	1975 °C
Thermal conductivity	0.6, 1-1.2
Linear expansion coefficient(/°C)	a_0 : 6.5×10^{-6} c_0 : 3.0×10^{-6}
Static dielectric constant	8.656
Refractive index	2.008, 2.029
Energy gap	3.4 eV, direct
Intrinsic carrier concentration	$<10^6 \text{ cm}^{-3}$ (max n-type doping $> 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ electrons; max p-type doping $< 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ holes
Exciton binding energy	60 meV
Electron effective mass	0.24
Electron Hall mobility at 300 K for low n-type conductivity	200 cm ² /V s
Hole effective mass	0.59
Hole Hall mobility at 300 K for low p-type conductivity	5-50 cm ² /V s

氧化鋅具有 hexagonal wurtzite 結構，晶格常數中 a 約為 3.25 angstroms、c 約為 5.12 angstroms。氧化鋅中化學鍵結決大多是都是離子鍵，原因在於鋅原子(1.65)和氧原子(3.44)彼此之間的電負度(electronegativity)差距極大。帶正二價之鋅離子離子半徑為 0.60 angstroms，氧離子則為 1.40 angstroms，故陽離子與陰離子離子半徑比大

約為 0.428。其 hexagonal wurtzite 結構和鋅離子、氧離子的排列情形在圖 1-2-1 所示。另外在氧化鋅的 unit cell 中各含有兩個氧原子和兩個鋅原子，其整體的電性呈現電中性的狀態。

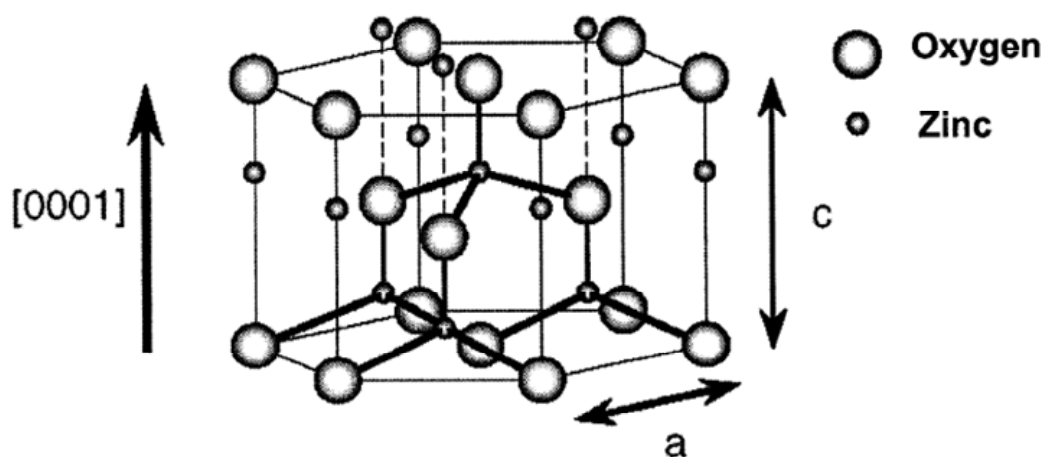


圖1-2-1 氧化鋅晶格結構

氧化鋅為一直接能隙半導體(3.37 eV)，且具有很大的激子束縛能(60 meV)，因此極有潛力能夠應用在 UV 雷射方面，並且在室溫下可以以較低的能量來激發(pumping)。在高溫下具有大能隙(wide bandgap)的半導體較能夠維持本質載子濃度(intrinsic carrier concentration)。對砷化鎵(能隙為 1.4 eV)而言在溫度 500 °C 下，其本質載子濃度大約在 10^{15} cm^{-3} 左右，但對於大能隙半導體如氮化鎵(能隙為 3.4 eV)和氧化鋅而言，要達到前述濃度則溫度必須在 1000 °C 左右。另外大能隙半導體較矽或砷化鎵有較高的崩潰電壓(breakdown fields)，使其能在高功率(high power)環境下操作。在光學方面，大能隙半導體在藍光、紫外光二極體和雷射的發展也頗具吸引力。

由於氧化鋅具備了導電性和透明性(transparency)，因此亦隸屬於透明傳導氧化物(transparent conducting oxides)，簡稱為 TCO。TCO 常用於太陽能電池及平面顯示器的透明電極，也應用於透明薄膜場效電晶體

(thin film field-effect transistors)、透明 p-n junction 元件和觸控式面板(touch-panel control panels)[14, 15, 16]。其中 ITO(indium tin oxide)是廣泛用於透明電極的材料，在於其高傳導特性($0.9 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)以及良好的光學穿透率。然而 ITO 存在著成本昂貴和於氫氣電漿(hydrogen plasmas)下容易衰老(degradation)的問題，新型 N 型 TCO 的發展是必要的。而使用銻、鋁或鐵元素當作參雜物的 N 型氧化鋅擁有低成本、無毒(non-toxicity)、大能隙、摻雜容易以及在氫氣環境下的傑出持久度(durability)，使得 N 型氧化鋅材料具有取代 N 型 ITO 的潛力。

1-3 低維度氧化鋅奈米結構之合成方法(synthesis method)簡述

形成一維奈米結構的主要要素為結晶化步驟，其程序已鑽研近百年。一維奈米結構從氣相、液相或固相演化而來包含了兩項基本步驟：成核作用(nucleation)和成長。隨著固體的基礎材料(building blocks)濃度達到夠高，它們將經由同質性(homogeneous)的成核作用聚合成小群簇(clusters)或者稱為核(nuclei)。藉著不斷地提供基礎材料濃度，這些核將扮演種子(seeds)的角色提供後續更大結構的成長。雖然結晶化程序已被研究了很長的時間，但對於程序上的定量(quantitatively)分析還是屬於少數。完美晶體的形成需具備固體表面上基礎材料和流質態(包含氣態、液態或熔融態)的基礎材料的可逆反應，這是廣泛所能接受的事實。上述的狀況使得基礎材料能夠輕易地發展長向結晶晶格成長。此外基礎材料亦需要接受謹慎地控制成長率來達到同質性和均勻形態的晶體結構。

當發展一合成奈米材料的方法時，以同時控制結構大小、形狀和均勻度最重要。在過去的幾年當中，許多藉由控制不同成長參數的化學方法已經被重複檢驗或驗證成為成長一維奈米結構的"bottom-up"方法。在接下來

的圖片當中將介紹一些可行的合成策略，其中包含：(1)使用本質非等向性晶體結構固體來完成一維結構的成長(圖 1-3-1(A))；(2)採用液態-固態接觸面(interface)來減少種子的對稱性(圖 1-3-1(B))；(3)利用各種具有一維形態的模型來直接成長一維奈米結構(圖 1-3-1(C))；(4)使用過飽和和控制來調整種子的成長習性；(5)使用適當的試劑(reagent)來動態(kinetically)控制種子各種向面的成長率(圖 1-3-1(D))；(6)自我合成(self assembly)的零維奈米結構(圖 1-3-1(E))；(7)從一維微米結構來減少其大小(圖 1-3-1(F))。

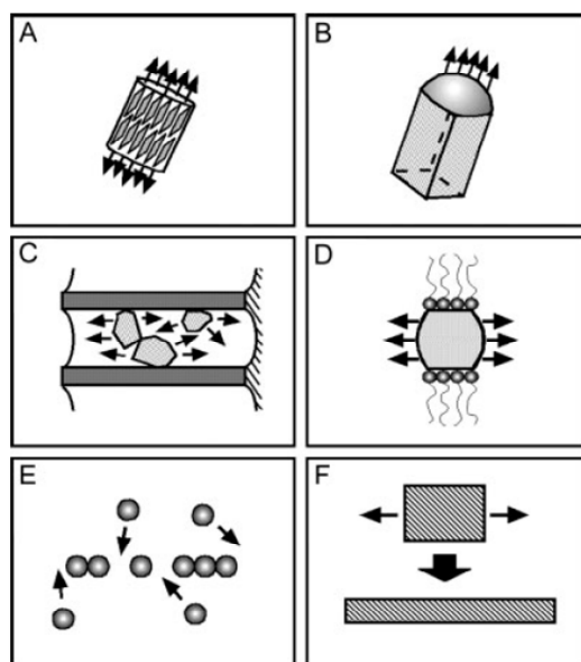


圖1-3-1 六種達成一維成長策略的示意圖

在接下來的內容將介紹各種低維度氧化鋅奈米結構可行的製成方式：

A. 蒸氣相傳播(vapor-phase transport)法

從固態物質蒸發所形成的蒸氣傳播到位於管狀爐管的反應區上的基板來進行沈積，其中蒸發區和反應區上的溫度將分別調整來成長一維奈米結

構。由 M. H. Huang 和其共同作者即利用此種簡單且快速的方法來成長氧化鋅奈米線[17]。其製成方式大略為在蒸發區放置氧化鋅和石墨混合粉末，且將其溫度提升到大約 900 °C，另外在反應區放上金薄膜鋪陳的矽基板來沈積氧化鋅奈米線，而作為承載氣體的氮氣流量大約為 20 sccm 左右。蒸氣相傳播法除了在水平式爐管上執行外，垂直式爐管亦可。

B. 化學氣相沈積法(chemical vapor deposition)

傳統的化學氣相沈積法(CVD)和金屬有機化學氣相沈積法(MOCVD)已經被用來成長一維奈米結構。其中控制好氣體來源和氣體流量將有利於控制一維奈米結構的形貌以及成長率。而此方法的特點在於可以利用較低溫來製成，且利用了化學氧化還原的概念來合成奈米結構。由 W. I. Park 和其共同作者[18]利用 MOCVD 在未沈積金屬催化劑的藍寶石(sapphire)基板上成長氧化鋅奈米針(nanoneedles)，其中反應氣體來源以 diethyl zinc (Et₂Zn)和氧氣為主，而流量範圍大約分別在 0.5 到 5 sccm 和 20 到 100 sccm，另外氮氣作為承載氣體且製成溫度控制在 400 °C 到 500 °C 之間。

C. 雷射消融法(laser ablation)

此種方法類似於成長薄膜結構的脈衝雷射沈積法(PLD)。圖 1-3-2 為雷射消融法系統成長奈米線的示意圖。放置於管狀爐管中間含有催化金屬和目標材料的目標物，在適當的成長溫度及特定流量的承載氣體下，將遭受脈衝雷射的轟擊，隨之產生煙霧狀的催化金屬和目標材料。而雷射所產生的群簇藉由溫度的控制維持住液態的相貌。從此奈米線乃從過飽和的群簇中成長出來。另外異質結構的奈米線亦可藉由同時準備兩種目標物來達成。

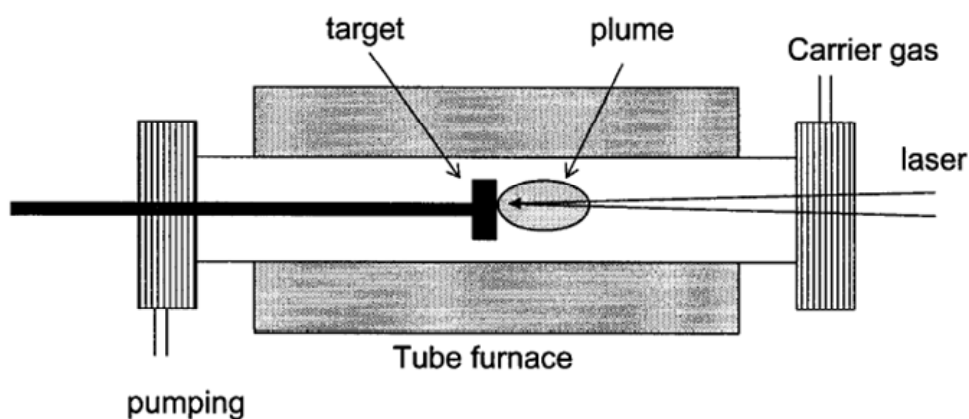


圖1-3-2 雷射消融系統示意圖

D. 電弧放電法(electrical arc discharge)

奈米碳管已利用此方電弧放電法成長。內部結構包含了在充滿鈍氣的腔體內外加電壓的兩個石墨電極，從電極間的放電效果可以將其中的溫度提升到攝氏上千度，也使得碳元素隨之蒸發。最終奈米碳管在石墨電極的陰極由碳蒸氣結晶而成。

1-4 實驗動機

氧化鋅由於具備了大直接能隙(3.37 eV)、大激子束縛能(60 meV)以及高穿透率，使其成為製作紫外光/藍光光電元件、激子相關發光元件以及應用於太陽能電池和平面顯示器中之透明傳導氧化物(TCO)中受廣泛使用地材料。一維氧化鋅材料在奈米光電元件上已有相當程度的應用，如場效電晶體(FETs)、氣體偵測器(gas sensors)和雷射...等。另外在 N 型摻雜氧化鋅材料上，其電性以及光性較未摻雜之氧化鋅材料將有所改變，因此本實驗將著重於探討 N 型摻雜氧化鋅奈米結構材料上的相關性質。而所選用的摻雜元素為三 A 族金屬的銦和鎵，兩者金屬摻雜至氧化鋅後預期皆離子

化成三價元素來取代晶格中的二價鋅元素，而提供了多餘電子，其中鎵元素的離子半徑和鋅元素相差甚小(鎵離子為 6.2 奈米，而鋅離子為 7.4 奈米)，如此在成長鎵摻雜氧化鋅奈米結構將減少氧化鋅晶格形變 (deformation) 的情形發生。在製成銅摻雜氧化鋅奈米材料時，成功地成長出柱狀奈米結構，在過去的文獻中亦有不少利用熱蒸鍍法[19]和 sol-gel 法[20]而成長的類線(wire-like)銅摻雜氧化鋅奈米結構，但其中摻雜的含量大多大於 1%，因此我們將專注於少量且具含量變動的銅摻雜氧化鋅奈米柱其結構性以及光性之研究，以利於一維氧化鋅材料或元件上的應用。另外在鎵摻雜氧化鋅材料方面，並未如預期成長出一維奈米結構，而得到薄膜結構，同樣地過去其他研究人員曾利用化學蒸氣沈積法(CVD)[21]、脈衝雷射沈積法(PLD)[22]和 sol-gel 方法[23]... 等來沈積鎵摻雜氧化鋅薄膜，其中少見利用熱蒸鍍法而得到的薄膜，於是我們以熱蒸鍍法成長出鎵摻雜氧化鋅薄膜加上不同的成長環境調變(如氧流量變化和成長溫度改變)進行其表面形態、電性以及光性之探討，以利於 TCO 材料上的應用。

第二章 理論背景及實驗儀器設備

2-1 一維(one-dimensional)氧化物半導體(oxide semiconductors)之成長機制

環視所有基於氣相(vapor-based)沉積的方法中，氣相-液相-固相(vapor-liquid-solid)沉積法似乎是被廣泛認為能夠成功地成長出具有單晶(single-crystallinity)且具備能被大量生產的一維奈米結構(1D nanostructures)的方法。而此種成長法最早是在 1960 年代期間被 Wanger 以及其實驗夥伴[24]在成長微米鬚結構(micrometer-sized whiskers)中所發表出來的。而且近年來也有越來越多的研究團隊，如 Lieber[25]及 Yang[26]，利用此一方法來成長出各種不同種類化合物半導體(compound semiconductors)的奈米線(nanowires)及奈米柱(nanorods)。典型的氣相-液相-固相沉積法，是以一催化金屬(catalyst metal)溶解氣相反應物(gaseous reactants)而形成奈米結構大小的液態滴(liquid droplets)作為成長奈米結構的開端，接下來再經過成核作用後，先成長出縱向長度較短的奈米柱，緊接著是長度漸長的奈米線。然而為了在成長過程中使催化金屬及目標物(target material)能夠形成液態合金(liquid alloy)，以有助於後續奈米結構的成長，此兩種物質之間的高溶解能力(solvent capability)成為了一個不可或缺的條件，而理想上是希望此兩種物質能形成共熔點化合物(eutectic compounds)以利於氣相-液相-固相沉積法。

然而如何選擇適當的催化金屬來和目標物反應物來成長一維的奈米結構，將會是氣相-液相-固相沉積法所遭遇到的重要課題。目前此問題已藉由分析 equilibrium phase diagram 所解決，並且藉由考慮催化金屬及目標反應物之間的 pseu-binary diagram，使得分析催化金屬及成長狀況的關係得到大量的簡化。

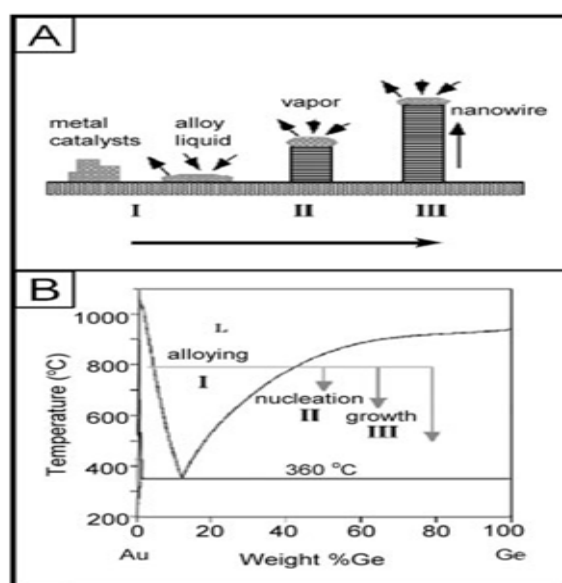


圖2-1-1 (A) VLS各個階段成長示意圖
(B) 金和鍺的binary phase diagram

接下來的部份將介紹一篇由 Yang[26]所撰寫的期刊論文，而文章中是利用氣相-液相-固相沉積法來成長鍺(Ge)奈米柱(以金(Au)作為催化金屬)，從圖 2-1-1(A)中可得到在氣相-液相-固相沉積法中各個成長階段的奈米結構長成狀況。根據 Ge-Au binary phase diagram(圖 2-1-1(B))，當環境溫度高於共熔點溫度(361 °C)時，鍺跟金此兩種金屬將會形成液態合金(過程 I)，由於在成長過程中催化金屬(金)的含量是固定不變的，但隨著時間的進行有越來越多的鍺蒸氣會不斷的溶進催化金屬(金)當中，當此液態合金中的鍺金屬達到過飽和(supersaturated)狀態下，多餘的鍺金屬會被液態合金給成核析出(過程 II, III)，隨後奈米鍺柱或奈米鍺線將會開始在被析出的鍺金屬和液態合金的接面(solid-liquid interface)逐漸成長出來，如圖 2-1-2 的 TEM 所示。不管是用物理方法(濺鍍(sputtering)，雷射消融(laser ablation)及熱蒸鍍(vapor evaporation))或是化學方法(化學氣相沉積(chemical vapor deposition))都可以用來產生出奈米柱及奈米線所需要的氣相目標物，且產生出來的奈米結構的品質並無明顯差異。

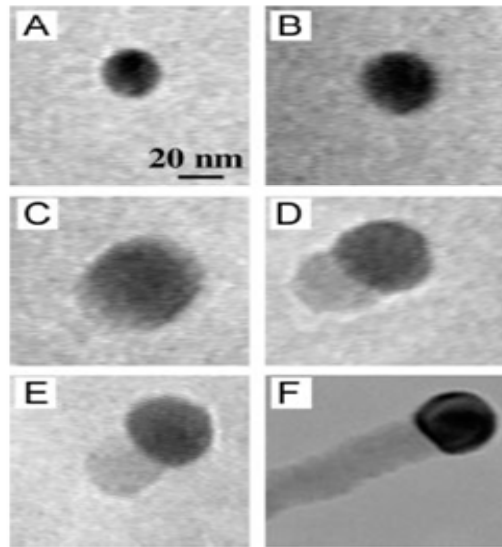


圖2-1-2 從TEM同步拍攝下，鍍奈米線從金奈米粒子中之成長情形



2-2 掃描電子顯微鏡(scanning electron microscope(SEM))和穿透式電子顯微鏡(transmission electron microscope(TEM))

在圖 2-2-1 中，概括的表示入射電子束在經過某一介質之後的各種行為。入射的電子將會被介質給吸收(absorbed)、發射(emitted)、反射(reflected)或者是穿透(transmitted)，然後激發出光源或 X-ray 的產生。在入射電子與待測物(specimen)接觸後的各種行為當中，由待測物所發射出來的二次電子(secondary electrons)和穿透過待測物的電子是我們最常用來蒐集及研究的對象。透過不同的實驗環境下來達成聚焦(focused)，偏斜(deflected)，和加速(accelerated)電子束的手段，使我們能更容易的來偵測及計算電子束的能量和角度的分佈情形。在此種量測的過程中將不會造成待測物及真空系統(vacuum system)的汙染，即所謂的"非破壞性量測(nondestructive measurement)"，因此有利於待測物的形態(morphology)

特性量測。然而電子束具有帶電性質，使得待測物與電子束接觸後具有帶電現象，而可能導致量測的失真。

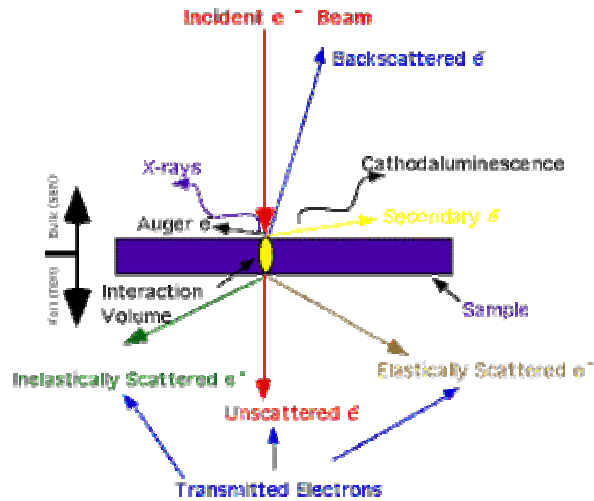


圖2-2-1 電子束入射介質之後的各種行為

SEM 及 TEM 的基本架構在圖 2-2-2 中所示。其主要的原理是利用電磁光學系統 (electromagnetic optical system) 來調整電磁透鏡 (electromagnetic lens) 的焦距，然後在顯示器上產生放大的影像圖。

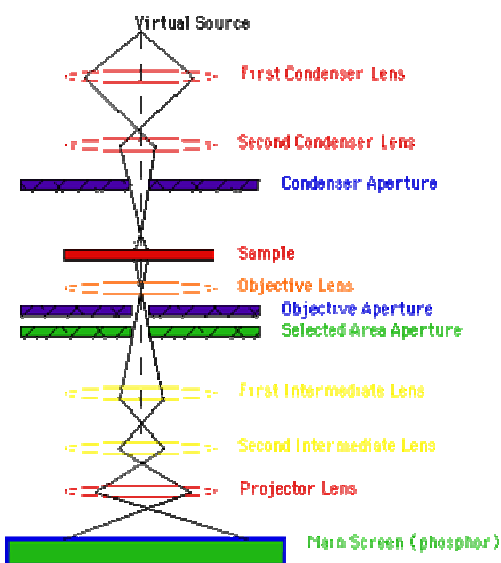


圖2-2-2 電子顯微鏡系統示意圖

一片電磁透鏡是由 iron pole pieces 包覆著一捆銅線圈所構成的，當電流流經銅線圈後將會在 iron pole pieces 內部產生磁場。而依此種方法產生出的磁場會因為旋轉對稱(rotationally symmetric)的關係產生出非等向性(inhomogeneous)的效果，在 iron pole 所圍繞的空隙中心點的磁場很微弱，但越接近 iron pole 本身則磁場越強烈，當電子束穿過電磁透鏡時，越接近 iron pole 本身的電子束由於受到較強的磁場作用，而產生較穿越近空隙中心點偏斜角度來的大。而 Lorentz force(F)為造成偏斜的主要原因。因此整體的電磁透鏡效果是將一群平行的電子束聚焦在一個點上(即 cross-over)，且聚焦的效果會隨著流經銅線圈的電流的增大導致磁場(B)的增強而效果更加顯著。另外電磁透鏡對電子束的影響特性和光學透鏡對光束的影響特性是類似的，因此可以繪出互相相類似的光路或電子路徑圖形。基於相同的概念我們也可以將一條通過電子顯微鏡中電磁透鏡的虛擬中心線稱之為光軸(optical axis)。此外在光學上的透鏡等式(lens equation)同樣的可以套用在電子光學上，且透鏡的放大率(magnification)可表示為：

$$1/u + 1/v = 1/f, \text{ Magnification } M = v/u$$

f: 焦距長度(focal length) ;

u: 實體至透鏡距離(object distance) ;

v: 成像至透鏡的距離(image distance)。

在電子顯微鏡中，電磁透鏡主要執行兩種工作：

1. 電子束的形成(beam formation)，如在 TEM 及 SEM 系統中的 condenser lenses。

2. 影像的形成及放大(image formation and magnification)，如在 TEM 系統中的 object, diffraction, intermediate, 即 projective lenses。

以下將開始詳細介紹我在實驗中所利用到的電子顯微鏡的基本工作原

理：

2-2-a. 掃描電子顯微鏡

簡單的來說，一部電子顯微鏡是利用電子束來產生出待測物的放大虛擬影像。常見的電子顯微鏡分成三類：scanning，transmission，及emission 電子顯微鏡，在前兩者電子顯微鏡的電子束發射源由電子顯微鏡本身提供，但場發射式(field emission)電子顯微鏡的電子束發射源則是由待測物本身所發射出來的。SEM 和普通的光學顯微鏡的工作原理是類似的，只是 SEM 將光學顯微鏡的光束來源為電子束，且影像形成的方法也有所不同。SEM 和 TEM 兩者的系統架構皆包含著一個電子槍(electron gun)，透鏡系統(lens system)，掃描線圈(scanning coils)，電子收納(electron collector)，和一個顯示器(display)。通常在量測大部分的待測物時由電子顯微鏡發射出來的電子束的能量大概是介於 10 到 30 仟電子伏特(KeV)，若待測物是絕緣體的話則電子束的能量就可能低到只剩下幾百電子伏特。而電子顯微鏡之所以使用電子束來當作發射源來取代光學顯微鏡光源的主要原因為：電子的波長比光子來的小，因此具有較高的放大率，且景深(depth of field)也來的大。藉由聚焦過後的電子束碰撞到待測物後，量測從待測物身上所發射出來的二次電子或背向散射電子(backscattering electrons)，來得到 SEM 的影像。傳統的 SEM 影像是擷取發射出來的二次電子，而背向散射電子的偵測亦可得到影像，當待測物被電子束激發後所產生出來的光源我們稱之為陰極激發螢光(cathodoluminescence)，且在待測物身上由於吸收電子之後，亦會產生電子束所影響的電流。另外在電子顯微鏡中也可以使用 X-ray 來做額外的操作，而偵測出來的數據稱之為energy dispersive spectroscopy(EDS)，此量測也將在之後章節討論。綜合以上所有能夠得到的訊號利用掃描線圈經過同步的偵測以及放大然後在顯示器上產生放大的影像。

2-2-b. 穿透式電子顯微鏡

TEM 比起 SEM 雖具有相類似的結構，但卻具備了更強大的對待測物的深入透視(in-depth perspective)功能。TEM 具有主要三種影像模式，分為亮場(bright-field)，暗場(dark-field)，和高解析(high resolution)顯微模式。雖然 TEM 是接收穿透過待測物的電子所產生的影像，但影像的對比度(contrast)受待測物的吸收率影響不大，反而影像對比度受到散射及繞射電子的影響來的比較大。利用穿透過待測物的電子而產生的影像，我們稱之為亮場影像，而使用特定繞射的電子所產出的影像，則稱之為暗場影像。另外在量測時待測物所吸收的電子，會導致待測物的本身溫度提升，亦會影響量測的結果。

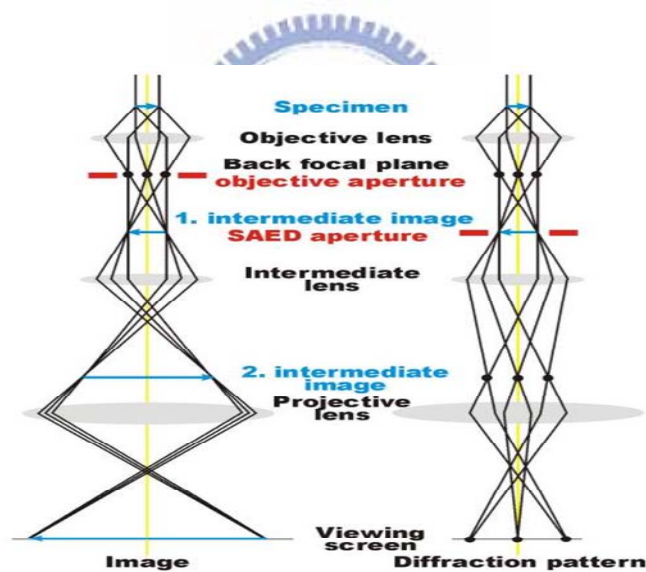


圖2-2-3 TEM架構示意圖

TEM 中的 objective lens 將結合在其背焦距平面(back focal plane)的繞射圖形(diffraction pattern)和經過待測物的散射電子形成在像平面(image plane)的影像，也就是圖 2-2-3 中的 1. intermediate image，因此繞射圖形和影像將會同時的呈現在 TEM 中。且在經過 intermediate lens 的處理過後，影像由 projective lens 來作放大的動作。藉由調整

intermediate lens 的強度可以輕易的將 real space(影像)轉成 reciprocal space(繞射圖形)。在成像模式中，一個 objective aperture 可以置入在背焦距平面上，其功用在於能夠選擇用來最後成像(亮場，暗場，高解析顯微)的一條甚至是多條電子束。然而在 selected area electron diffraction(SAED)中，一個 aperture 將會置入在 first intermediate image 的平面上，其功用在於能夠定義出繞射圖形的範圍。

在亮場模式下，放置在 objective lens 的背焦距平面上的 objective aperture 將只允許直進(direct)的電子束穿越。在這種狀況下，大量的待測物厚度以及繞射的對比強度將導致影像的形成：待測物在顯微鏡底下將出現較暗的顏色，且當某區域的厚度增大則顏色深度更加強烈。

在暗場模式下，objective aperture 將允許一條甚至數條的繞射電子束穿越，而且完全封鎖住直進的電子束。和直進的電子束剛好相反，繞射電子束受到待測物的影響甚巨，因此常常用來偵測出晶格結構中的插排或者是缺陷的現象，亦可量測出待測物的顆粒結構大小。

為了得到晶格影像(lattice image)，需選擇能夠讓大量的繞射電子束及直進電子束通過的較大的 objective aperture。而產生出來的影像是結合了繞射電子束以及直進電子束互相干涉而形成(phase contrast)。當電子顯微鏡具有足夠高的點解析度(point resolution)，且待測物的放置方向是朝著 zone axis 方向擺置，則我們可以得到高解析顯微圖形(HRTEM)。甚至是待測物的原子的排列狀況也可以藉由 HRTEM 的量測得知。

入射平行電子波(incident parallel electron wave)在行經待測物時會相互的彈性(elastically)影響，導致電子波離開待測物之後產生了相位(phase)及振幅(amplitude)的調變，因此從這些電子波中可以得到待測物結構的資訊。另外 objective lens 主要具有兩種功能：(1)從背向焦距平面上得到的影像進行傅立葉轉換(Fourier transform)而得到繞射圖形；(2)

在向平面上利用反傅立葉轉換使得受到繞射電子束的干涉圖形轉換回原本的 real space image。

2-3 能量散佈光譜(Energy dispersive x-ray spectroscopy(EDS))和選區電子繞射(selected area electron diffraction(SAED))

EDS 和 SAED 為兩種輔助功能設備且各別架設於 SEM/TEM 及 TEM 中。其兩者分別用來描述待測物的組成成分及結構的特性。EDS 是一種量測待測物的化學特性的有效分析工具，作為一個光譜分析儀所依賴的是光和物質之間的相互作用，而接收其 x-ray 做為分析的來源。EDS 其分析的能耐在於在週期表中各種元素有著其獨特的電子軌域構造(electric structure)，而每種電子軌域構造對應出不同的電磁波。而當光和待測物質接觸過後，待測物上電子所帶的多餘能量(excess energy)會比放射出 x-ray 更傾向電子本身遷移至更內層的電子軌域(為了去填滿新形成的電洞)。通常為了代替 x-ray 的發射，多餘能量將會轉移到更外層電子軌域的第三個電子已有利於電子能量的發射。而發射出去的電子種類我們稱之為歐傑電子(Auger electron)，其中專門分析此種電子的儀器稱為 Auger electron spectroscopy(AES)。X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)是另外一種利用類似 AES 所擷取的發射電子作為量測源且功能和 EDS 相近的材料分析儀器。從發射電子數量多寡及所帶的動能(kinetic energy)的資訊是用來決定那些獲自由電子(now-liberated electrons)的束縛能(binding energy)，且此束縛能是隨著特定的元素而有所不同，也因此提供了待測物化學特性的分析。另外 EDS 也常拿 WDS(wavelength-dispersive x-ray spectroscopy)作為其微米光譜的對照組，但和 EDS 不相同的是，WDS 所使用的量測源是由光和物質之間相互作用所產生的繞射圖形所得。

Selected area electron diffraction 縮寫成 SAED，加裝在 TEM 中用以量測結晶結構的實驗儀器 (crystallographic experimental technique)。

在 TEM 的量測當中，具有薄膜結晶的待測物將遭遇到高能量平行電子束的衝擊來達到量測的目的。通常作為 TEM 量測的待測物的膜厚大概是 100 nm 左右，且電子束的能量大概是介於 100 到 400 仟電子伏特，因此電子束可以很輕易的穿透過待測物。在這種狀況下，電子將被視為波態 (wave-like) 而不是粒子態 (particle-like) (詳細請見 wave-particle duality 解釋)。由於波態高能量電子的波長大概只有幾個奈米，甚至是不到一個奈米，且在一個固態物體中其原子之間間距 (spacing) 只比前者稍微大一點，因此固態物體中的原子對電子扮演著繞射光柵 (diffraction grating) 的角色，使得電子產生繞射作用。藉此某部分的電子會散射到不同特定的角度，而從那些被散射的電子中可以得到待測物的晶體結構 (crystal structure)，但未受到散射的電子則會持續的穿越過待測物而不受繞射作用的影響。

經過一連串的处理之後，將在 TEM 的顯示螢幕上出現一系列的點 (spots)-selected area diffraction pattern (SADP)，並且每一個點都滿足待測物晶體結構的繞射條件 (diffraction condition)。假使待測物在電子束的量測範圍下被移動了，則會量測到不同待測物的區域性結構，因此繞射點的排列狀況也會跟著改變。若待測物與電子束的接觸點的角度被改變而非互相垂直 (有傾斜角)，雖然量測範圍是在待測物的相同區域，但由於是處於不同的繞射條件，因此將產生出新的繞射點或造成舊的繞射點的消失。

SAD 其中的 selected 是指使用者可以選擇自己所希望獲得的待測物特定區域的繞射圖形。其中 selected area aperture 是架設於待測物 holder 之下，其構造是由一條薄細長的金屬構成，主要目的在於遮擋電子束，並

且在其中包含了各種不同大小的孔洞，而這些孔洞可以被使用者移除。其效用在遮擋住大部分的電子束，但只讓小部分的電子束通過其中一個孔洞，承如之前敘述一個 selected area aperture 中含有需多孔洞，但依使用者需求，藉由排除掉不必要的孔洞，選擇適當的一個(特定區域被 aperture 所選擇)，如此此一區域訊號將貢獻 SADP 的形成。值得注意的是，當待測物具有多晶結構(polycrystal)，而選擇所量測的特定區域包含超過一種晶格結構，對 SADP 來說將造成分析困難或者無法分析的窘境。就其本身而言，一特定區域選擇單一晶格結構來做量測是非常適合的。另外為了可以檢視晶格結構方向(crystallographic orientation)的相互關係亦可以同時選擇兩種晶格結構來做量測。

SAED 是一種用來鑑定晶格結構和檢查晶體缺陷(defects)的繞射技術。其功能和 x-ray diffraction 類似，但 SAED 所量測的範圍只有幾百個奈米，而 x-ray diffraction 的範圍則是數個公分左右。



2-4 X 光繞射(X-ray diffraction)

X-ray diffraction(XRD)是一種能夠詳細顯示出天然(natural)或加工(manufactured)材料化學成分和晶體晶格結構的多功能且非破壞性的量測技術(x-ray diffractor 基本架構見圖 2-4-1)。一個晶體晶格是一個在空間中原子規則排列的立體分布(如 cubic, rhombic 等)。由於原子規則排列的關係，使得一連串的平行面產生，其中平行面間的距離以 d 來表示，且 d 會隨著每種材料的不同而相異。對任一晶體而言，平行的平面各自存在於一些不同的方向上—每種方向亦具備了特定的 d 距離(d -spacing)。當一波長為 λ 的單頻(monochromatic)x-ray beam 以 θ 的角度投射到一材料上，繞射情況將會發生在， $2d\sin\theta = n\lambda$ (見圖 2-4-2)。藉由調整角

度，在多晶材料中不同的 d -spacing 將滿足 Bragg's Law conditions。利用不同的角度當作 x 軸，產生出的繞射強度為 y 軸，繪製出相對應的圖形，當同時量測到多種不同的平面時，產生出的繞射圖象(diffractogram)可以利用直接相加來完成。基於 x-ray diffraction 的原理，大量材料的構造性質，物理性質及化學性質可以從中獲得。通常 XRD 提供三中不同的量測：theta/2theta scan，omega scan(rocking curve)，和 reciprocal space mapping。

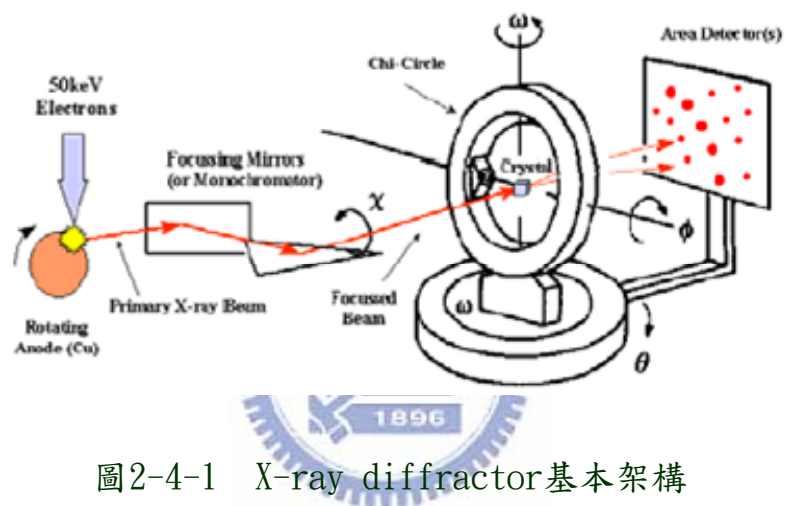


圖2-4-1 X-ray diffractor基本架構

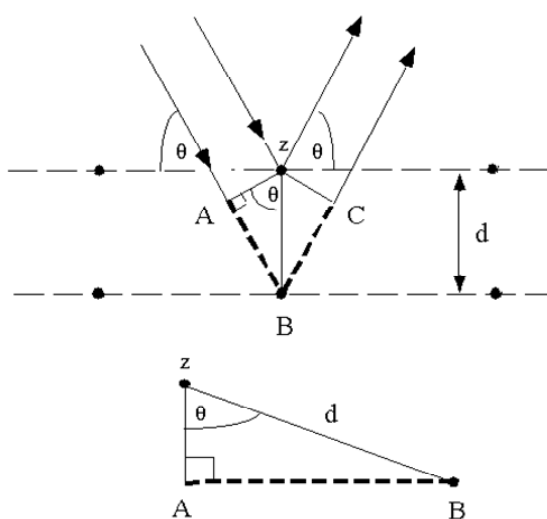


圖2-4-2 Bragg's Law之圖形推導

2-5 四點探針(four-point probe)

四點探針是最常用來量測薄片電阻的工具，圖 2-5-1 為其示意圖，只要在其中兩個探針間加上固定之電流，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。片電阻是用來量測二維系統電性的主要工具，其中薄膜結構包含其中。在規則三維導體中，其電阻值 $(R)=\rho L/A=\rho L/Wt$ ， ρ 其中是電阻率， A 是截面積， L 是導體長度。而截面積可以變成寬度 (W) 乘上厚度 (t) 。將上述等式的電阻率和厚度分在同一組，發現 $R=\rho/t \cdot L/W=R_s \cdot L/W$ ，其中 R_s 即為片電阻且其單位為 ohms/square。

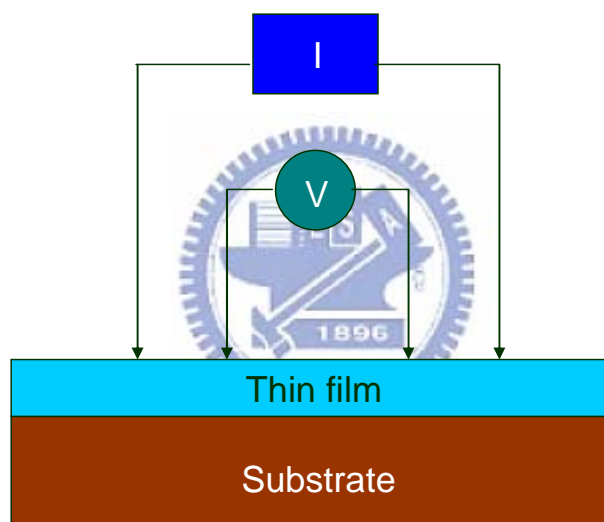


圖2-5-1 四點探針之基本架構

2-6 光激發螢光發光(Photoluminescence)

光激發螢光發光(photoluminescence)是一個某一化學化合物吸收光子的能量(electromagnetic radiation)之後，提升了材料本身帶電粒子的能量，因此帶電粒子會被帶到更高的電子能態(electronic energy state)，之後帶電粒子將重返原本較低能量的電子能態，同時釋放出來的能量將被射出的光子給帶出的過程。簡單的來說，就是從光子激發而產生螢光發光(luminescence)現象。從吸收到發射的過程，所經歷的時間只有

短短的 10 奈米秒(nanoseconds)左右。然而在某些特別的情況下，其經歷時間可以擴大到數分鐘甚至是幾小時。

光激發螢光發光光譜是一種探測材料的電子能帶構造(electric structure)的非接觸性，且非破壞性的方法。激發光源直接投射在待測物上，而激發光源被待測物給吸收且分出額外的能量給待測物(稱作光激發(photo-excitation))。藉由發射出光或者是螢光，使多餘的能量可以被待測物除去。在待測物被光激發的狀況下，發出的螢光稱為光激發螢光發光，而光激發螢光的強度以及光譜內容(spectral content)是一種對材料特性的直接性量測。

最後可利用的化學電子態和態之間允許的能量轉換(造成某些波長的光容易被吸收或放射)是由量子力學的規則所決定。藉由研習簡單分子和原子得電子結構(electron configurations)和分子軌域(molecular orbits)可得到量子力學原理的基本認識。更複雜的分子則需要在電腦輔助化學領域的輔助來探討。

接下來在圖 2-6-1 中展示 PL(photoluminescence)系統架構的簡易圖示，其中所使用的激發光源為 25mW，波長 325nm 的 He-Cd 雷射。

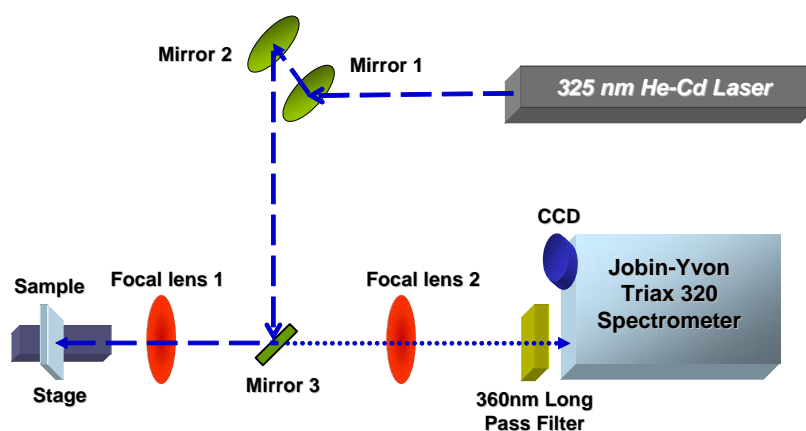


圖2-6-1 PL系統之基本架構

藉此本人將開始介紹一些常出現在化合物半導體(compound semiconductors)中基本的電子電洞復合(electron hole recombination)行為，特別是氧化物半導體(oxide semiconductors)。

因為待測物被激發光源激發(通常激發光源能量大於待測物的能隙(band gap))，因此在其中產生了電子電洞對(electron-hole pairs)，之後在藉由某種機制來復合。光子的產生即為輻射復合(radiative recombination)的結果。但光子在待測物的體內或者表面不會因為非輻射性復合(nonradiative recombination)而發射，而多餘的能量將可能以熱能(thermal energy)的形式釋放到待測物本身。而光子能量是依據復合過程(recombination process)來決定，可能的復合方式將於圖 2-6-2 表示。

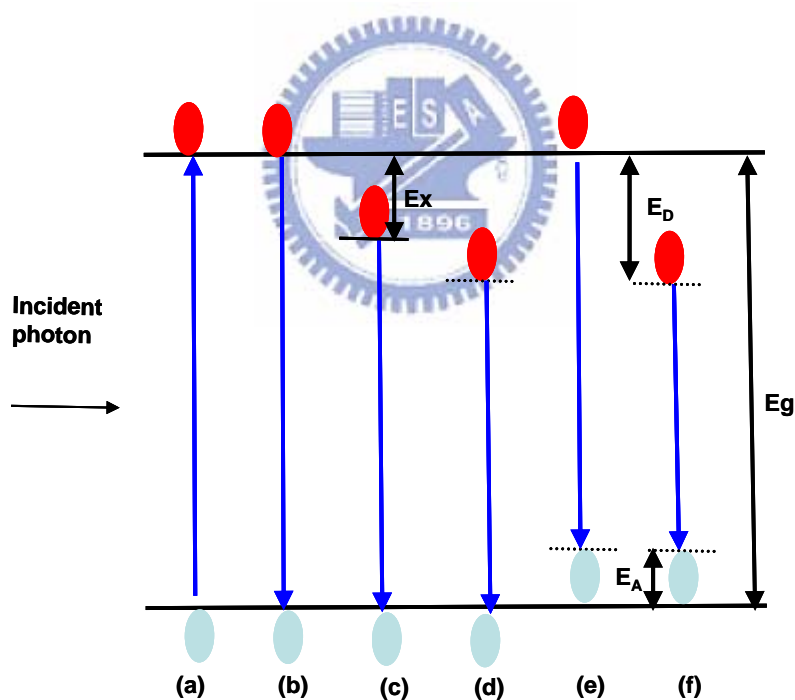


圖2-6-2 輻射復合可能路徑之能帶圖

在室溫下帶對帶直接復合(band-to-band recombination)(圖 2-6-2(b))是主要的復合方式，但在低溫的環境下，由於電子軌域半徑過大而使得帶對帶直接復合較難被觀察到。然而當一光子在待測物上激發出一電子電洞

對，庫倫吸引(Coulomb attraction)力將導致激子能態(excitonic state)的產生(一種位於禁帶(forbidden gap)，且在傳導帶下方的激發態(excited state))，此時電子和電洞之間將會維持互相束縛的狀態，這種兩個基本粒子的相互作用將歸類於自由激子(free exciton)。圖 2-6-2(c)中由於電子和電洞的束縛而產生激子，而其能量稍微小於傳導帶約 E_x (束縛能(excitonic binding energy))。一個激子可以自由的在晶體中移動，但因為它是一個束縛的電子電洞對，所以移動時電子和電洞必需同時移動，且並不產生光導或電流的現象。然而在中性施子(neutral donor)上一個電子可以結合一個自由電洞(如圖 2-6-2(d)所示)形成一個帶正電激子離子(positively charged excitonic ion)，或者稱之為施子束縛激子(donor bound exciton)。其中被施子所束縛住的電子的軌道半徑很大的。同樣的在中性受子(neutral acceptor)上一個電洞可以結合一個電子而形成一個施子束縛激子(如圖 2-6-2(e)所示)。只要半導體本身的純度較不純，束縛激子復合將取代自由激子復合形成主要的復合形式。另外當考慮到非直接能隙材料時(indirect bandgap materials)，雖然基於其材料本身並非輕易受到激發後而發射出光子，一旦這類材料發射出放射性能量，必定和聲子(phonon)能量扯上關係。此時發射出來的能量為 $E_g - E_x - E_p$ ，其中 E_p 為聲子能量。在真實的半導體中，其能帶中是存在著許多雜質能態的，為了方便解釋可能的復合情形，本人將只考慮存在一個施子能態和一個受子能態的半導體來簡化這種複雜的情況(如圖 2-6-2(f)所示)。在此情況下，有可能在中性施子上的電子會和中性受子上的電洞結合，形成所謂的施子受子復合(donor-acceptor recombination)。而發射出來的放射性能量是需要被施子跟受子間的庫倫作用力作修正，因此放射性能量為 $E_g - (E_A + E_D) + q^2/4\pi\epsilon r$ ，其中 E_A 和 E_D 分別為受子和價帶(valence band)的能量差及施子和傳導帶(conduction band)的能量差，且 r 是施子跟受子之間的實際距離。

值得注意的是，在高度摻雜(heavily doping)的條件下放射性能量有可能高於半導體能隙能量。

2-7 真空爐管系統(vacuum furnace system)



圖2-7-1 真空爐管系統實體圖

本人在實驗中所採用的成長方式為熱蒸鍍(thermal evaporation)，因此使用的真空爐管系統實體圖(圖 2-7-1)作為主要的成長氧化鋅耐米結構的設備。真空爐管系統包含了真空系統、爐管本身以及氣體的導入，如圖 2-7-2 所示。此爐管具備了頭尾式溫控系統，熱阻絲是主要的溫度來源，且在系統本身的溫度偵測器(thermal detector)下，完成了溫控效果，其中依熱阻絲品質溫度最高可達 1100 度左右。而真空系統主要由石英管(quartz tube)(直徑 6 公分)、壓力表(pressure gauge)以及機械幫浦(mechanical pump)組成。在實驗中真空度維持在 0.1 torr 左右。氣體來源只有氧氣(純度為 99.999%)，經過流量控制器(flow rate controller)後，適當的氧流量輸送至工作槽(working chamber)即石英管中，此時氧的用途有二，一提供氧化物半導體其中的氧元素；二作為因溫度提昇而蒸發至石英管中的鋅

蒸氣之承載氣體(使鋅蒸氣易於流至沈積區域沈積)。有了整個系統架構後，將鋅金屬以及欲沈澱氧化鋅奈米結構的基板(矽基板)，置於石英管的兩端(靠近溫度控制器處)，且利用氧化鋁(Al_2O_3)晶舟(boat)來當作鋅金屬和矽基板的承載工具。

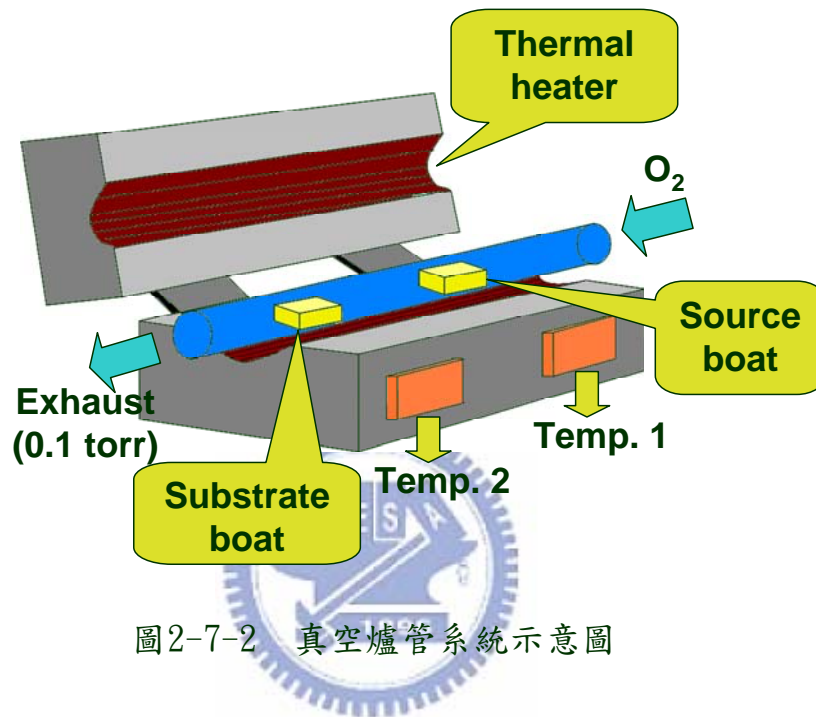


圖2-7-2 真空爐管系統示意圖

第三章 實驗流程、結果及討論

3-1 第一部份：銻摻雜氧化鋅奈米柱結構、光學性質之研究

將 p-type, (001) 方向之矽基板(silicon substrates), 經過丙酮(acetone)沖洗, 去離子(deionized)水洗淨, 之後由高壓氮氣槍吹乾, 來達到矽基板之潔淨。再將金奈米粒子利用氧化還原方法沈積於表面附著一層薄 native oxide 之矽基板。從 SEM 的圖片發現到金奈米粒子的寬度大約在 10 到 20 奈米之間(圖 3-1-1), 而其分佈的密度大約為 $6 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 左右。兩段式溫控真空爐管系統在此實驗中用以成長出銻摻雜氧化鋅奈米柱。其中 1.350 克的純鋅球(純度 99.9999%)和 0.120 和 0.240 克的純銻球(純度 99.996%)置於爐管系統的氣流流向之上游(upstream), 藉此提供成長銻摻雜氧化鋅的蒸氣來源, 其中鋅和銻在來源(source)端的莫耳數百分比分別為 1:0、20:1 和 10:1。而準備好具有金奈米粒子沈積的矽基板放置於下游(downstream), 用來當作成長氧化鋅奈米結構的基板。另外成長氧化物不可或缺的氧氣(純度 99.999%), 在本實驗中設定其流量為 150 sccm, 而且真空爐管之來源端及沈積(deposition)端的溫度分別控制在 $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ 及 $700 \text{ }^\circ\text{C}$, 最後真空系統壓力固定在 0.1 torr。成長出的材料將經過 SEM(JEOL, JSM 6500F)及 TEM(JEOL, JEM 2010G, 操作於 200 kV)圖形的觀察來獲得表面形態以及奈米結構的資訊。XRD(輻射源為 $\text{Cu K}\alpha$)及 SAED(架設於 TEM 中)繞射圖形的量測可得到材料的晶格結構(crystal structure)和晶向面純度(phase purity)。帶測物中的化學成份含量將經由 EDS(架設於 TEM 中和 SEM 中)的檢測而得到。室溫光激發螢光發光光譜藉由 325 nm 氮鎘雷射(25 mW)激發待測物, 再經光譜儀(spectrometer)(TRIAx-320)收光而獲得, 待測物之光學性質的探討乃依據上述光激發螢光發光光譜中得到。

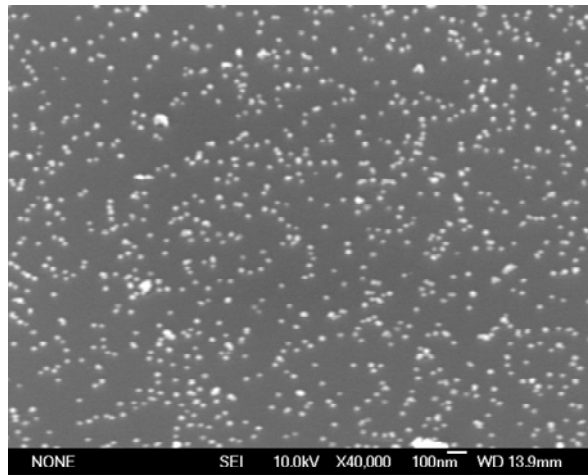


圖3-1-1 覆蓋於矽基板上之金奈米粒子之SEM圖形

藉由熱蒸鍍法(thermal evaporation)於真空爐管系統成長出的銻摻雜氧化鋅材料，將經由 SEM 的量測來研究其表面形態及奈米結構。圖 3-1-2(a)、(b)、(c)分別為成長於金奈米粒子遍佈矽基板的純氧化鋅奈米柱，和不同濃度銻摻雜氧化鋅奈米柱(從放置銻含量的多寡，推測(c)的銻含量濃度較(b)高)之低倍率 SEM 圖形，從中得到三種奈米柱皆均勻地遍佈在矽基板上。另外圖 3-1-3(a)、(b)、(c)為上述氧化鋅奈米柱較高倍率 SEM 圖形。其中純氧化鋅和銻摻雜氧化鋅奈米柱長度皆大約為 500 奈米左右，但個別的奈米柱直徑不盡相同，其中純氧化鋅奈米柱直徑介於 20 至 30 奈米之間，而另外兩種不同濃度銻摻雜氧化鋅奈米柱直徑則分別介於 20 至 50 及 20 至 80 奈米之間。從獲得的奈米柱直徑變動範圍資訊，發現氧化鋅奈米柱中銻元素的摻雜，對於其柱狀結構之直徑變動範圍有擴大的影響力。另外在 SEM 圖中除了柱狀結構外，在大多數奈米柱之頂端發現材料未明的奈米粒子(圖中紅色箭頭標示處)，因此我們推測此奈米粒子可能是在成長奈米柱結構時扮演催化劑的角色。為更加了解奈米粒子其細微形貌及材料成份特性，稍後的 TEM 和 EDS 量測將進一步深入地探討。

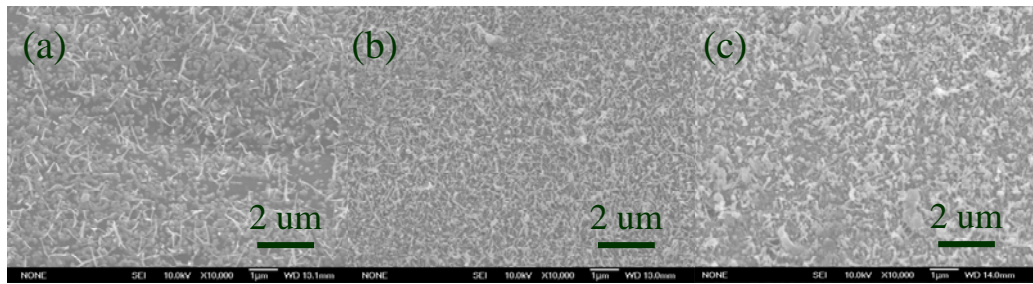


圖3-1-2 各種氧化鋅奈米柱的低倍率SEM圖形

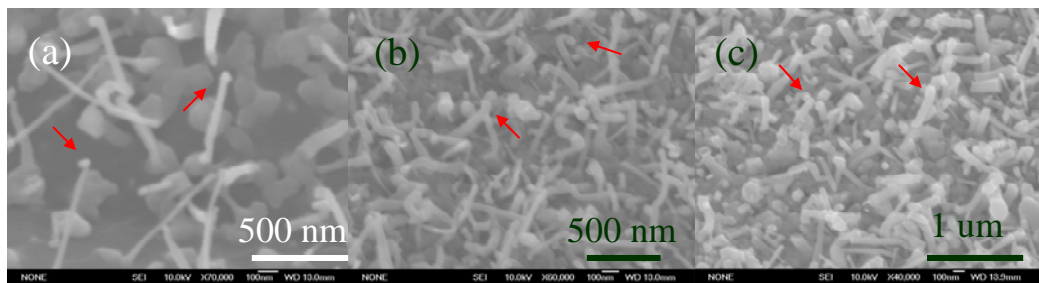


圖3-1-3 各種氧化鋅奈米柱的較高倍率SEM圖形，其中紅色箭頭指出位於奈米柱頂端的奈米粒子

利用 XRD 繞射圖形以檢測晶格結構和晶向面純度，如圖 3-1-4 中所示 XRD theta-2theta 圖形。同樣地三種不同銦原子濃度的氧化鋅奈米柱(包含純氧化鋅)繞射圖形皆在圖中表示。其中並未發現任何銦元素或其他雜質的訊號，因此推斷在銦摻雜氧化鋅奈米柱成長期間，銦原子成功取代氧化鋅之鋅原子以扮演施子角色。三種 XRD 繞射圖形所呈現的繞射峰(diffraction peak)均對應到氧化鋅(100)、(002)、(101)、(110)及(103)晶向面，特別是(002)晶向面之訊號比起其他訊號來的強烈，因此(002)晶向面可能是此三種氧化鋅奈米柱的主要晶向面(primary face)，值得注意的是氧化鋅奈米柱在摻雜過銦元素之後並未影響其(002)晶向面之主控權。經驗上由於銦離子的離子半徑比鋅離子來的大，且根據布拉格繞射公式 $2d\sin\theta = n\lambda$ ，發現當銦原子如預期地取代鋅原子則會造成 d spacing 的擴大，則勢必在

XRD 繞射圖形中晶向面的角度會進而縮小，但在銦摻雜氧化鋅奈米柱實驗中並無明顯角度縮小現象，可能是由於銦原子微量摻雜的關係(在之後 EDS 實驗中可觀察)。從 XRD 的結果可得到伴隨銦原子含量的提昇，繞射峰訊號之強度降低且半高寬增大，此兩種現象均顯現出氧化鋅奈米柱之晶體品質 (crystal quality) 的下降。而造成晶體品質降底的主因歸咎於銦原子取代鋅原子後所產生晶格中的局部失序(local disorder)及晶格失真(lattice distortion)。

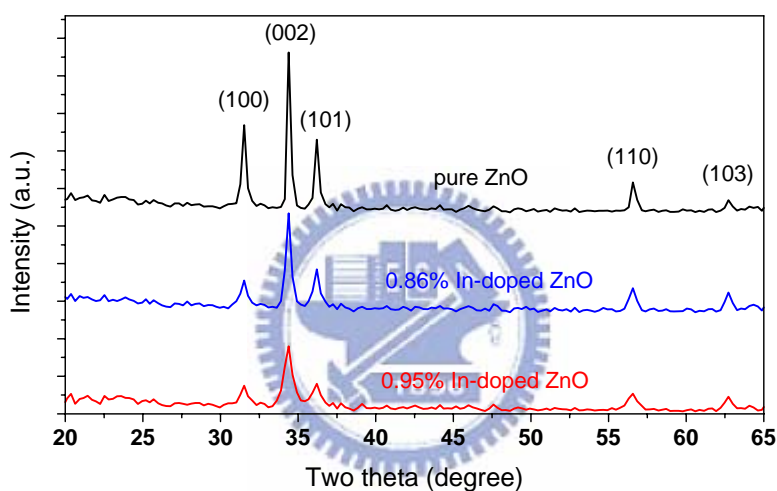


圖3-1-4 XRD theta-2theta圖形，其中所含銦元素含量百分比乃於稍後EDS量測中得到

TEM、SAED 和 EDS 的量測則可獲得個別氧化鋅奈米柱更仔細的結構和化學組成成份。從圖 3-1-5(a)、(b)、(c)中發現單獨不同濃度銦參雜氧化鋅奈米柱的 TEM 圖形，從三張圖中包含明顯的柱狀結構，其寬度大約皆為 30 奈米，除此之外在其柱狀結構頂端分別都被一圓形奈米粒子覆蓋，此圓形奈米粒子直徑和奈米柱寬度相差不多(30 nm 左右)。

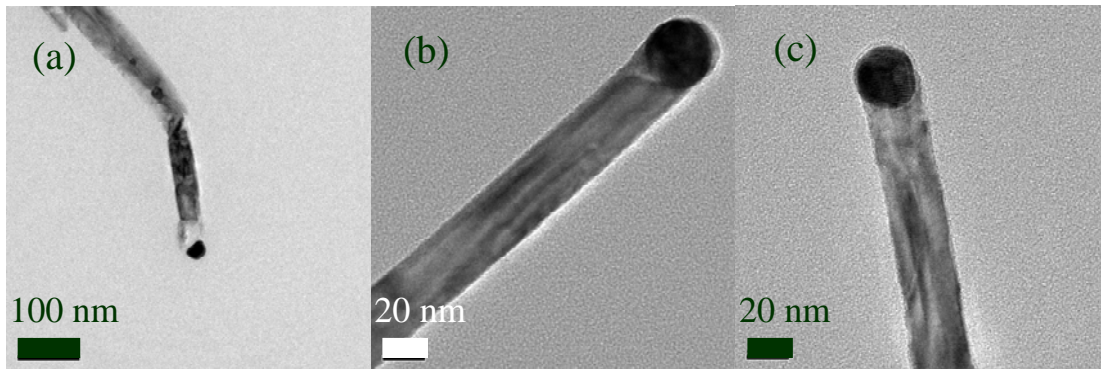


圖3-1-5 各種不同銦濃度摻雜氧化鋅奈米柱之TEM圖形

為了更清楚了解奈米柱和圓形奈米粒子的化學組成成份，利用 EDS 量測來得到欲知的資訊。經 EDS 於各個奈米柱之柱狀結構部份的量測結果，分別得到銦元素原子數百分比分別為 0%、0.86% 及 0.95% (圖 3-1-6(a)、(b)、(c))，值得注意的是在成長銦摻雜奈米柱時，於來源端所提供的銦元素含量大於從 EDS 所得的原子量百分比，其中可能是由於鋅金屬之蒸氣壓力 (vapor pressure) 比銦金屬來的大許多，而導致較少量的銦元素摻雜於氧化鋅奈米柱中。另外三種不同濃度之銦摻雜氧化鋅奈米柱之圓形奈米粒子結構部份 (圖 3-1-7(a)、(b)、(c))，亦從 EDS 中得到大量的金元素以及少量的鋅、銦和氧元素，其中金元素應來自於實驗前覆蓋於矽基板的金奈米粒子。

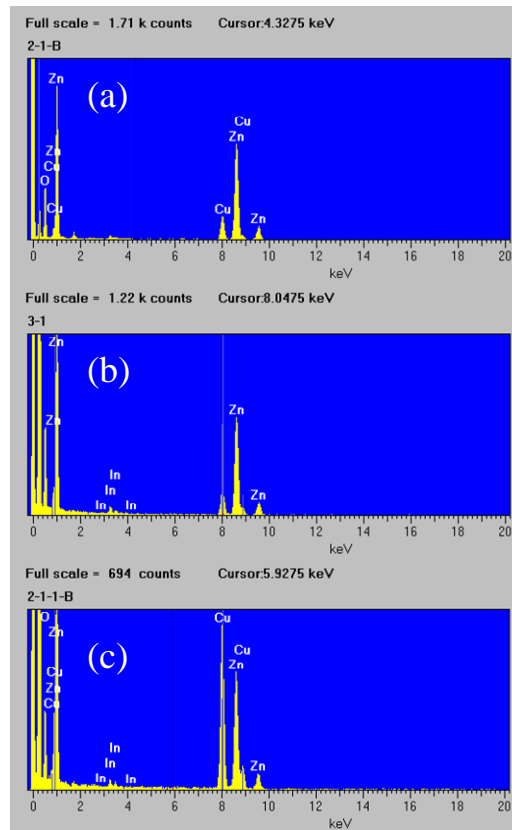


圖3-1-6 各種不同銦濃度摻雜氧化鋅奈米柱之柱狀結構部份EDS譜

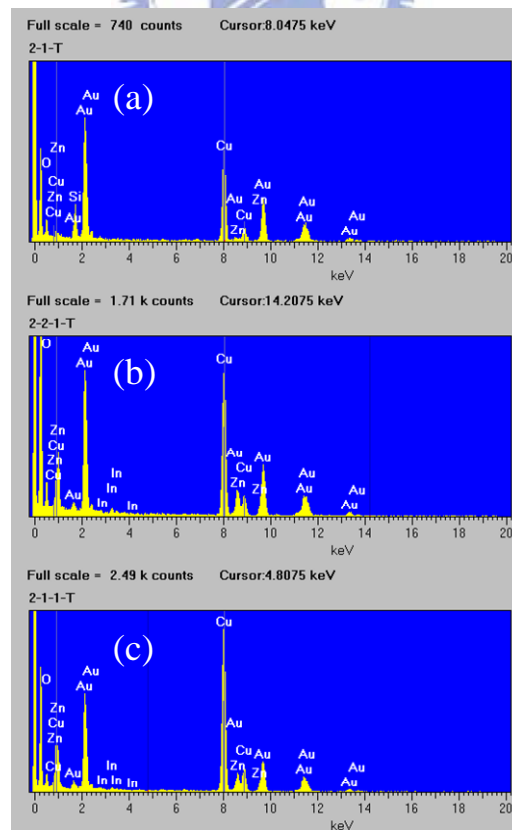


圖3-1-7 各種不同銦濃度摻雜氧化鋅奈米柱之頂端部份EDS譜

氣相-液相-固相(VLS)成長機制首先於1964年由Wanger和Ellis在成長矽鬚(silicon whisker)結構中所發表[24]，其中近年來廣泛利用此成長機制來合成類線(wire-like)的奈米結構，如Si、GaN、ZnO和In₂O₃等。根據VLS成長過程，其中兩項重要奈米結構上的特性將被提到。其一，於類線奈米材料中其頂端應存在著扮演催化劑角色的金屬奈米粒子，在本實驗SEM及TEM圖形中皆觀察的到。其二，由於在成長類線奈米結構時，類線結構是由金屬奈米粒子中成長出，且會隨著成長時間的增長進而持續在金屬奈米粒子及長條形奈米結構之接觸面(interface)上產生新生的奈米結構，來增長其長度，於是此長條形奈米結構的寬度將會被金屬奈米粒子之大小所侷限，同樣地本實驗中於TEM圖形可明顯觀察被金奈米粒子所侷限大小的奈米柱狀結構。從上述兩點之論述和本實驗結果相符合，因此推斷本實驗中銻摻雜氧化鋅奈米柱利用VLS機制成長。另外從TEM中發現到覆蓋於奈米柱上之奈米粒子其直徑大於原本鋪陳於矽基板表面的金奈米粒子，由EDS的結果中得到其原因大概為成長奈米柱階段時金奈米粒子吸收鋅、銻及氧元素(為VLS機制中常見的情形)之後而造成的共熔點合金(eutectic alloy)產生。從上述種種的現象，銻摻雜氧化鋅奈米柱的成長流程大致如下：在真空爐管來源端經高溫影響而蒸發的鋅和銻原子受到了氧氣流動下的傳輸，到達了較低溫的沈積端，也由於溫度下降的關係，鋅和銻原子也開始沈積在具有金奈米粒子的矽基板上，其中沈積於奈米粒子上得元素(亦包含擴散進入的氧元素)在此沈積溫度下會產生液態的合金，隨著時間過去相繼而來更多的鋅、銻及氧元素也溶於其中，最終過飽和現象的產生使得固態的銻摻雜氧化鋅奈米柱從液態合金中產生，也由於成長的方式是由液態合金和固態奈米結構界面處而來，被柱狀結構給支撐起來的奈米粒子也就維持在頂端，形成SEM和TEM圖中所觀察到的圓頂奈米柱結構。在圖3-1-8(a)、(b)、(c)中呈現出三種不同濃度銻摻雜氧化鋅奈米

柱之 SAED 繞射圖形，從圖中在此選擇區域下的繞射結果發現均可看出明顯的單晶結構，且不同的電子繞射點所對應的晶向面，如(110)、(101)、(002)和(103)，均對應到 XRD 的繞射結果。

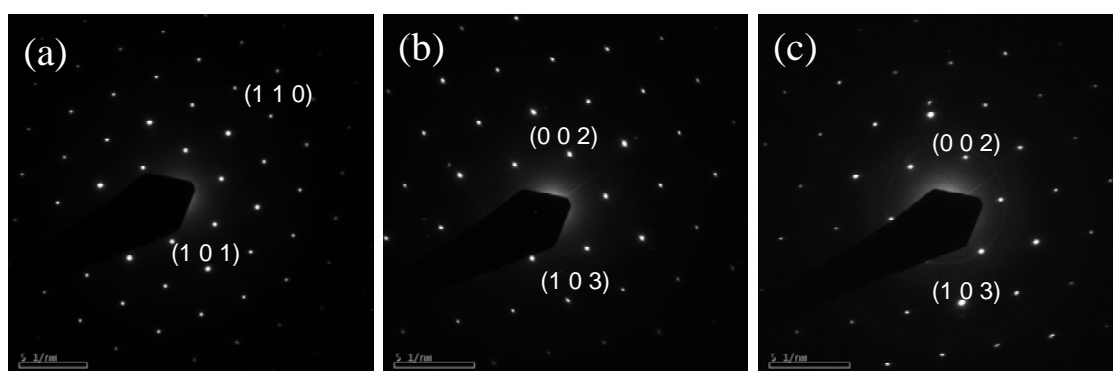


圖3-1-8 各種不同銻濃度摻雜氧化鋅奈米柱之SAED圖形

PL 為一種研究半導體中能帶結構以及雜質能階的敏感且不具破壞性的量測。在圖 3-1-9 中，表現各種濃度銻摻雜氧化鋅奈米柱常溫下利用 325 nm、25 mW He-Cd 雷射的 PL 量測。從圖中觀察到於紫外光區具較強 PL 強度的激子相關 NBE(near-band-edge)發射訊號，其波峰中心大概位於 380 奈米左右，另外於可見光區為具較弱 PL 強度且半高寬極大的晶體缺陷相關 GB(green band)發射訊號，其波峰中心大約在 540 奈米左右。讓我們先將注意力放在 NBE 放射部份(圖 3-1-9 中的插圖)，可明顯發現隨著銻元素含量的提昇而 PL 強度隨之降低且 PL 波峰中心也些微往更高能量的區域位移，其波峰中心從波長 381 奈米、378 奈米到 376 奈米，亦稱之為藍移(blue-shift)。其中藍移現象的產生可歸咎於 Burstein-Moss 效應[27]所產生的光學能隙擴大，其效應形成的原因為：處於高濃度電子含量的氧化鋅中，由於在氧化鋅傳導帶底端之小量的 DOS(density of state)，而造成傳導帶底端邊緣被銻元素所提供的多餘載子(excessive carrier)給填滿，

其中多餘載子源自於摻雜過程中銦原子取代原本處於氧化鋅晶格中的鋅原子而產生(同理,若提高摻雜濃度,更多多餘載子造成更多的能域被填滿)。隨後經過激發過後的激發電子將躍遷至比原先傳導帶中被填滿之能域來的更高,因此經過輻射復合之後所得到的 PL 訊號產生藍移的現象。從 Y. W Chen 和其共同作者所發表的文章[20],利用 sol-gel 方式成長銦摻雜氧化鋅奈米柱中可得到相似的結果。另外由 K. J. Kim 和其共同作者在 2001 年於 APL 所發表的期刊[28],其內容主要為探討在不同程度的銦摻雜濃度下對於氧化鋅薄膜之光學吸收特性的影響,根據 Kim 所作的研究再對照本實驗中 0.86%及 0.95%之銦摻雜氧化鋅奈米柱於 PL 光譜所得到的藍移後之能量差(和純氧化鋅奈米柱作比較)分別為 25 meV 和 43 meV,因此 0.95%之銦摻雜氧化鋅奈米柱的載子濃度可推測其範圍大約在 $1.1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 左右。紫外光區的 NBE 發射訊號除了藍移的現象之外,其 PL 波峰強度也隨著摻雜濃度提昇而遭到衰減,可能原因為摻雜施子後所引起之 trap centers 的大量產生,且這些 trap centers 也扮演著能帶中非輻射性復合中心的角色,而最終造成 NBE 發射訊號的強度下降[29]。在氧化物半導體中,由於受到製成環境氧氣的影響,使得半導體極容易產生非完全性氧化(incomplete oxidation)現象,而導致 nonstoichiometric 缺陷的產生:氧缺位(oxygen vacancy(V_O))。由 K. Vanheusden 和其共同作者在一篇 1996 年 JAP 的文章中提到[30],GB 發射訊號的形成,乃由位於 singly occupied 氧缺位(V_O^+)之電子和位於價帶之光激發產生的電洞(photoexcited holes)共同產生的輻射性復合所造成。從本實驗 PL 光譜中可見光區域純氧化鋅奈米柱的 GB 發射訊號,發現其訊號強度非常微弱,因此材料所含的氧缺位缺陷非常微量,而具有良好的晶體品質(對應至 XRD 之結果)。另外其他摻雜過銦元素的氧化鋅奈米柱之 GB 發射訊號,其強度較純氧化鋅奈米柱稍微提昇一些,推論可能為銦元素的摻雜所導致的結果。

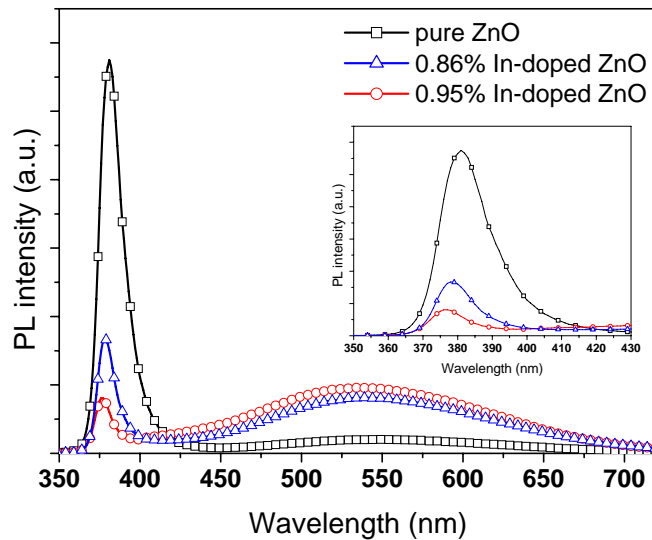


圖3-1-9 各種不同銮濃度摻雜氧化鋅奈米柱之PL光譜，其中插圖為紫外光區PL光譜的圖形

在第一部份的實驗當中，我們成功地使用兩段式溫控真空爐管在金奈米粒子覆蓋的矽基板上成長出長度大概為 500 奈米，直徑範圍約在 20 至 80 奈米之間的純氧化鋅奈米柱以及銮摻雜氧化鋅奈米柱(摻雜濃度小於 1%)。從 SEM 的量測當中，發現奈米柱的直徑變動範圍隨著銮元素的摻雜而提昇。在 XRD 的繞射圖形中，並未發現其他雜質訊號且得到(002)為主要晶向面，其中主要晶向面並不因摻雜銮元素而改變，另外從圖中 XRD 繞射訊號波峰及 FWHM 資訊中可得到晶體品質隨著銮元素的摻雜而降低。從 SEM 及 TEM 圖形中，推論 VLS 成長機制應為本實驗奈米柱成長的主控因素。從 PL 光譜中紫外光區之 NBE 發射訊號，隨著銮摻雜濃度的升高，發現波峰中心受到 Burstein-Moss 效應所產生的藍移現象，以及 PL 訊號強度受到銮施子引發之非輻射性復合中心影響而衰減。在 PL 光譜可見光區部份，氧缺位相關之 GB 發射訊號於摻雜銮元素後而造成其強度稍微提昇。

另外在 PL 量測中探討 NBE 訊號的藍移或者衰減現象，在室溫中所得到的數據難免會遭受到一些熱擾動以及晶體缺陷而造成影響，因此將利用低溫真空系統環境之下，再作一次 PL 的量測，來獲得更精確的數據。此時量測溫度將控制在 20 °K，在相同的激發光源下進行光激發螢光發光的實驗。而得到的低溫 PL 圖形如圖 3-1-10 所示。同樣的 NBE 訊號隨著銦摻雜濃度提昇所致的藍移(從 373、370 到 369 nm)和衰減現象，皆可從圖中得到。

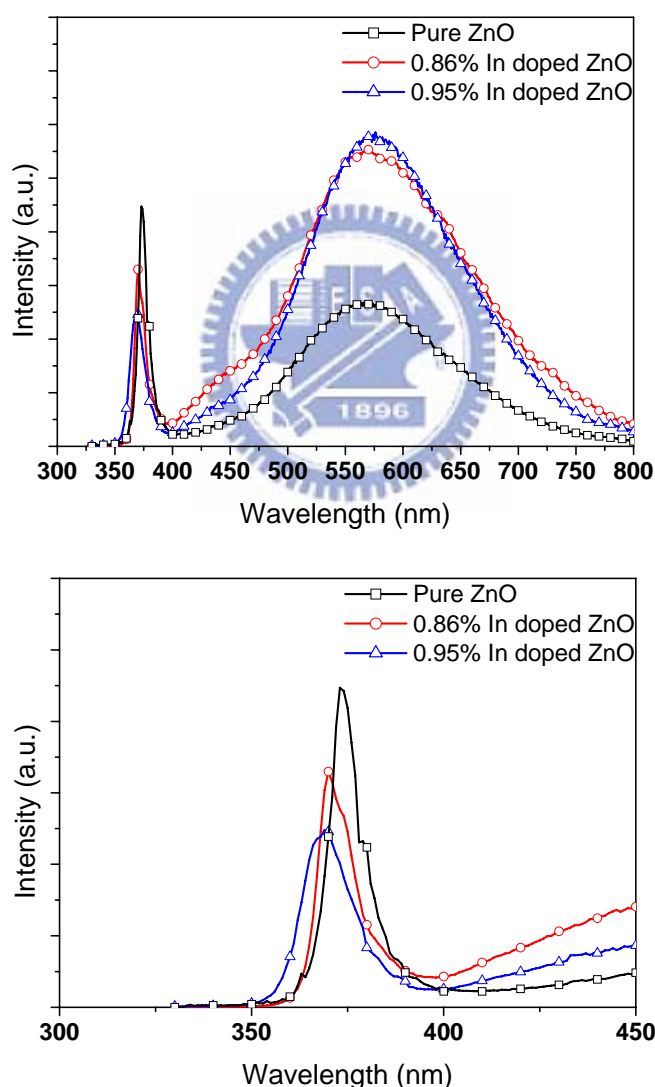


圖3-1-10 各種不同銦濃度摻雜氧化鋅奈米柱之低溫PL光譜，其中下圖為紫外光區PL光譜的圖形

除此之外，本實驗亦利用 N&K 薄膜測厚儀來進行反射率(R)的量測。從圖 3-1-11 中可得到反射率對應至各種不同波長光源的圖形，雖然在摻雜銦元素後之氧化鋅奈米柱在可見光範圍下其反射率較純氧化鋅奈米柱稍微來的高，但整體而言在可見光的範圍下不同銦摻雜濃度氧化鋅奈米柱的反射率皆小於 12 %，利用此氧化鋅奈米結構之結構特性以及反射率的資訊，將可利用在現今當紅的太陽能電池(solar cell)中抗反射層(anti-reflection)材料的應用。

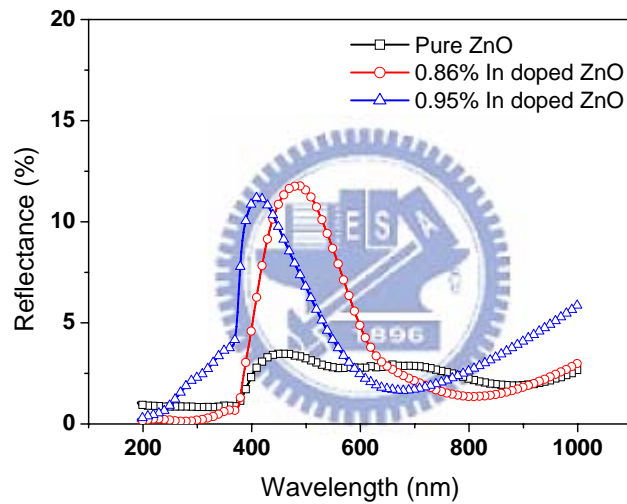


圖3-1-11 各種不同銦濃度摻雜氧化鋅奈米柱之反射率頻譜圖

3-2 第二部份：鎵摻雜氧化鋅薄膜電性、光學特性之研究

如同第一部份，將金奈米粒子覆蓋的 p-type、(001) 方向矽基板放置於爐管下游沈積端作為沈積鎵摻雜氧化鋅薄膜之基板。1.350 克的純鋅球和 0.140 克的純鎵球(純度 99.999%) 共同擺放於爐管上游的來源端，提供了鎵摻雜氧化鋅的蒸氣來源，其中鋅、鎵兩著的莫耳數百分比為 10:1。在成長條件上，利用不同的氧流量(150、100、50 sccm) 在相同的溫度條件下(來源端為 1050 °C、沉積端為 700 °C)，來探討其結構性、電性及光性上的不同處，在此實驗內容中，本人稱之為氧流量調變(the modulation of oxygen flow rate) 實驗。另外沈積端成長溫度的調變(the modulation of growth temperature)，則是將沈積端溫度調整為 800、850、900 °C(來源端溫度為 1050 °C，與氧流量調變情況相同，以利於比較)，且固定氧流量於 150 sccm，藉此討論各種結構、光電性質的改變。在兩種不同的調變實驗下，真空系統壓力均維持在 0.1 torr。和第一部份相同，SEM、XRD、EDS 及室溫 PL 各利用來量測表面結構性、晶格結構及晶像面純度、化學組成及光學特性，唯一不同處，乃新增一道室溫下四點探針之片電阻值量測，以方便研究薄膜之電性。

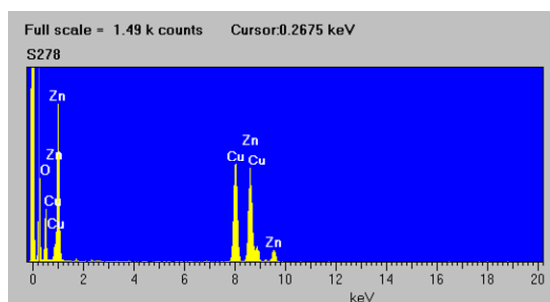


圖3-2-1 鎵摻雜氧化鋅薄膜之EDS譜

雖然利用了金奈米粒子覆蓋的矽基板作為成長鎵摻雜氧化鋅奈米結構的基板，但很可惜的並未如預期的像第一個實驗一樣成長出類線的奈米結

構，因此本實驗將重點擺在藉由熱蒸鍍法成長鎵摻雜氧化鋅薄膜在經過不同的氧氣流量及成長溫度調變下的光學和電性性質之探討。在真空爐管系統成長出經氧流量調變和成長溫度調變下鎵摻雜氧化鋅薄膜，在 EDS 的量測下，得到鎵原子數百分比大約均為 1%(圖 3-2-1)。值得注意的是在成長鎵摻雜氧化鋅薄膜時，於來源端所提供的鎵元素含量大於從 EDS 所得的原子量百分比，其中可能是由於鋅金屬之蒸氣壓力(vapor pressure)比鎵金屬來的大，而導致較少量的鎵元素摻雜於氧化鋅薄膜中。在 SEM 下同時可觀察到薄膜表面形態和薄膜厚度(大約為 100 nm)，其中圖 3-2-2(a)為在各種不同氧流量條件下的鎵摻雜氧化鋅薄膜表面形態，而圖 3-2-2(b)則是不同成長溫度下薄膜的表面形態。在不同氧流量條件下，薄膜表面型態並無明顯差異，但不同成長溫度下所成長出的薄膜則隨著溫度的提昇而表面粗糙程度越大，因此暗示著薄膜之 grain size 隨成長溫度上升而擴張。從上述 SEM 圖中得到的結果，發現溫度對薄膜表面形態的影響比氧流量調變來的明顯。

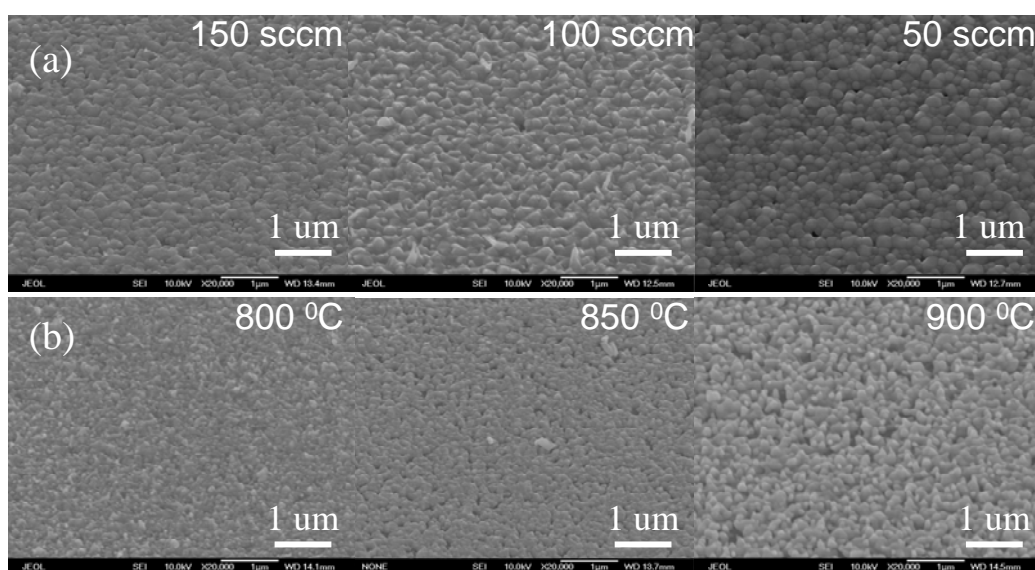


圖3-2-2 鎵摻雜氧化鋅薄膜之表面形態SEM圖形 (a) 為不同氧流量調變下的薄膜；(b) 為不同成長溫度下的薄膜

為檢測鎵摻雜氧化鋅薄膜之晶格結構和晶向面純度，XRD 繞射圖形將被使用，如圖 3-2-3(a)、(b)中所示 XRD θ - 2θ 圖形，分別呈現在不同兩種調變下的狀況。其中並未發現任何鎵元素或其他雜質的訊號，因此推斷在鎵摻雜氧化鋅薄膜成長期間，鎵原子成功取代氧化鋅之鋅原子以扮演施子角色。在個別調變的狀況下得到的 XRD 繞射圖形所呈現的繞射峰 (diffraction peak) 均對應到氧化鋅(100)、(002)及(101)晶向面，另外(002)晶向面之訊號比起其他訊號來的強烈，因此(002)晶向面可能是此鎵摻雜氧化鋅薄膜的主要晶向面(primary face)，值得注意的是銻摻雜氧化鋅薄膜在不同的氧流量或成長溫度下並未影響其(002)晶向面之主控權。根據 XRD 繞射峰之強度與半高寬的變化，發現氧流量的增大和成長溫度的升高，造成鎵摻雜氧化鋅薄膜之晶體品質提昇。其中在薄膜成長中氧流量的提昇將可減少氧缺陷(V_o)的形成，因此達到更好的晶體品質，另外在成長溫度調變實驗中利用 XRD 中(002)晶向面的半高寬數據(在氧流量調變中，變化幅度較小，因此不考慮)，再根據 Scherrer 公式，發現較小的半高寬即薄膜具有較大的 mean grain size(對應到 SEM 中所觀察到的結果)，成長出的薄膜將具有較少的 grain boundaries，因此其晶體品質隨著成長溫度升高而提昇。另外將氧流量調變及成長溫度調變之 XRD 數據作比較，發現氧流量調變實驗下，其繞射峰訊號強度不及成長溫度調變實驗下來的強烈，且半高寬也是寬上許多，於是推斷成長溫度對晶體品質所造成的影響比不同濃度之氧氣環境來的巨大。

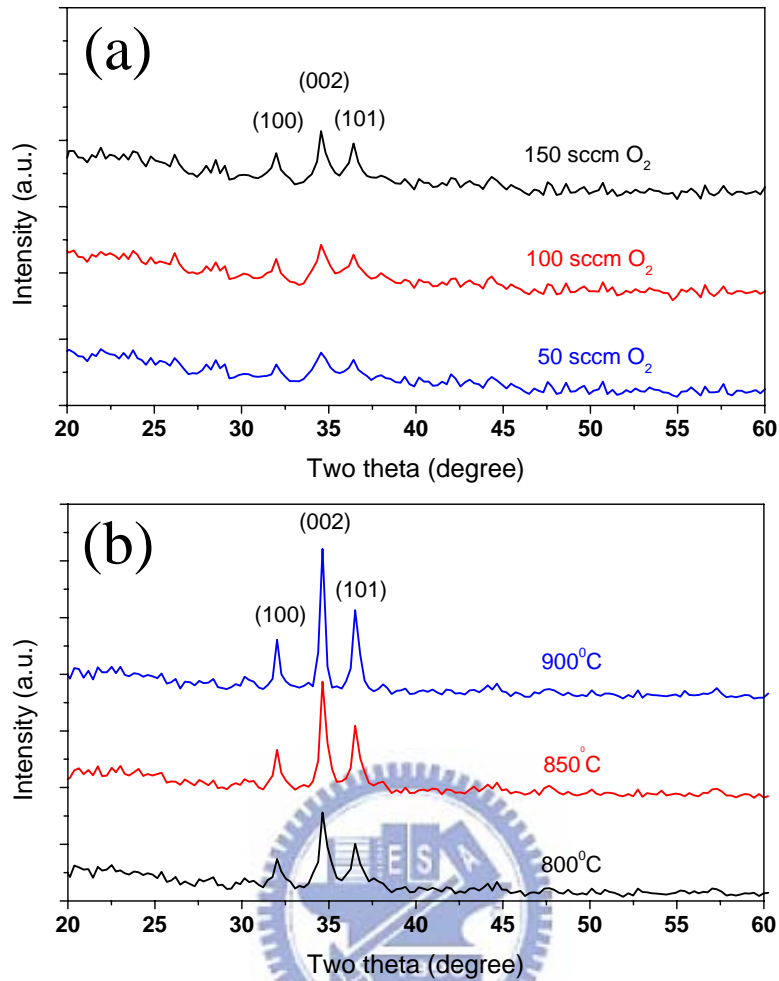


圖3-2-3 鎵摻雜氧化鋅薄膜之XRD (a) 為不同氧流量調變下的薄膜；(b) 為不同成長溫度下的薄膜

在各種不同調變之下的鎵摻雜氧化鋅薄膜將利用室溫下四點探針來量測出其片電阻值(R_s)。另外成長於成長溫度為 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 150 sccm 氧流量下之純氧化鋅薄膜將作為對照部份而參與電性量測，而得到其片電阻值大約為 $196.45\text{ k}\Omega/\square$ 。在 150 sccm 、 100 sccm 、 50 sccm 氧流量環境下所成長的鎵摻雜氧化鋅薄膜所得到的片電阻值分別為 $46.59\text{ k}\Omega/\square$ 、 $25.86\text{ k}\Omega/\square$ 和 $19.24\text{ k}\Omega/\square$ (圖 3-2-4 黑線部份)，明顯地片電阻值隨著氧流量的下降而降低。另一方面，在 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 成長溫度下，分別得到 $4.64\text{ k}\Omega/\square$ 、 $1.57\text{ k}\Omega/\square$ 和 $0.76\text{ k}\Omega/\square$ 之薄膜片電阻值(圖 3-2-4 紅線部份)，發現片電阻值隨著成長溫度的攀升而降低。將上述不同調變情況下

之鎵摻雜氧化鋅薄膜和純氧化鋅薄膜的片電阻值作比較，發現摻雜鎵元素後之氧化鋅薄膜於電性上具顯著的改善。一般而言，導電率(conductivity)與載子濃度乘遷移率(mobility)之積成正比。從氧流量調變實驗中，片電阻值的下降應由於在較低氧氣環境下所產生較多的氧缺位，而造成整體電子載子濃度的增加[30]，即導電率的提昇。另外，遷移率亦受到 ionized impurity scattering 和 grain boundary scattering 的影響[31]。當考慮到本實驗之鎵摻雜濃度時(約為 1%)，則後者對於遷移率的影響較大。在成長溫度提昇的條件下，SEM 中所得更粗糙的表面形態以及 XRD 繞射圖形中所得的結果，均暗示著鎵摻雜氧化鋅薄膜之 grain size 的擴大，同理材料上之 grain boundary 的密度隨之降低，因此材料將受到較小的 grain boundary scattering 的影響，進而得到較高的遷移率，最終造成片電阻值的降低，即導電率的提昇。回頭審視各種調變下之鎵摻雜氧化鋅薄膜對應片電阻值的圖形(圖 3-2-4)，其中包含了未摻雜鎵之氧化鋅薄膜，以利觀察摻雜後及在不同環境成長下電性的趨勢，發現摻雜鎵元素後薄膜之電性獲得大量的改善，且成長溫度調變對片電阻值(相對於導電率)較氧氣環境調變影響來的大許多。

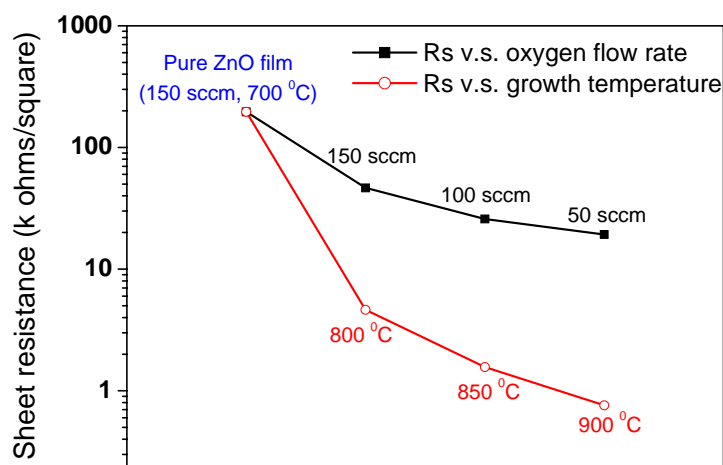


圖3-2-4 鎵摻雜氧化鋅薄膜之片電阻值 (a) 黑線為氧流量調變下的薄膜；(b) 紅線為不同成長溫度下的薄膜

PL 為一種研究半導體中能帶結構以及雜質能階的敏感且不具破壞性的量測。圖 3-2-5(a)中，為不同氧氣環境下薄膜所對應的 PL 光譜，其中 GB 發射訊號的波峰中心皆位於 525 奈米左右，但其 PL 強度隨著氧流量的減少（氧缺位增多）而增強，從氧缺位含量和 GB 發射訊號的關係因此推論 GB 發射訊號乃源自於氧缺位相關之輻射性復合。類似的結果由 Z. F. Liu 和其共同作者所發表的文章中可得到[32]。另外 PL 光譜中位於紫外光區的 NBE 發射訊號，其強度和波峰中心(大約位於 380 奈米)皆不隨氧流量而變化，然而其 NBE 訊號強度遠不及 GB 訊號，顯現出氧流量調變實驗下之鎵摻雜氧化鋅薄膜的晶體品質不良(對應於 XRD 之結果)。圖 3-2-5(b)中，為不同成長溫度下薄膜所對應的 PL 光譜，同樣地在不同溫度下其 GB 發射訊號之波峰中心不變(525 至 530 奈米左右)，但其 PL 強度則隨溫度提昇而衰減，另外 NBE 發射訊號之 PL 強度幾乎不隨成長溫度而變化，另外從 NBE 訊號強度對比 GB 訊號中發現，隨成長溫度上升，其比值亦提昇，推論較高成長溫度下之鎵摻雜氧化鋅薄膜的晶體品質較佳，相同結果可從 XRD 繞射圖形趨勢得到，另外從 GB 發射訊號強度的減弱，暗示著氧缺位含量的減少，同樣地也呼應著晶體品質的提昇。從圖 3-2-5(b)中的插圖，發現 NBE 發射訊號隨著成長溫度升高而產生微量藍移，其波峰中心從波長 379 奈米、378 奈米藍移到 376 奈米，上述現象應該源自於 Burstein-Moss 效應，再根據此效應發現整體的電子載子濃度在成長溫度上升後應該是被提昇的。通常來說，當一顆鎵原子被摻雜進入氧化鋅薄膜，鎵原子將離子化成為三價鎵離子，進而取代在氧化鋅晶格中的二價鋅離子，於是提供了一顆多餘的自由電子而提昇整體氧化鋅薄膜的電性，或者摻雜進入氧化鋅薄膜的鎵原子形成一個位於晶格中 interstitial 位置或 grain boundary 中的中性缺陷(neutral defect)，因而不提供任何多餘電子[21]。於是提昇的成長溫度為成為推動鎵離子取代鋅離子的主要因素。值得注意的是，在成長溫度調變實驗中雖

然提昇溫度後所造成氧缺位含量的減少，將降低整體的電子濃度(從氧流量調變中片電阻值得到)，但依據 Burstein-Moss 效應推斷整體的電子濃度應受到提昇，因此發現提昇成長溫度後所產生鎵、鋅離子取代現象對電子濃度影響較氧缺陷效果來的大。回顧 SEM、XRD 及片電阻值的量測結果中，發現隨著成長溫度的升高而帶動電性的上升，乃出自於遷移率和電子濃度的提昇，而氧流量調變下，隨著氧流量的下降而造成電性的提昇，幾乎乃氧缺位的增加所造成電子濃度升高的結果。

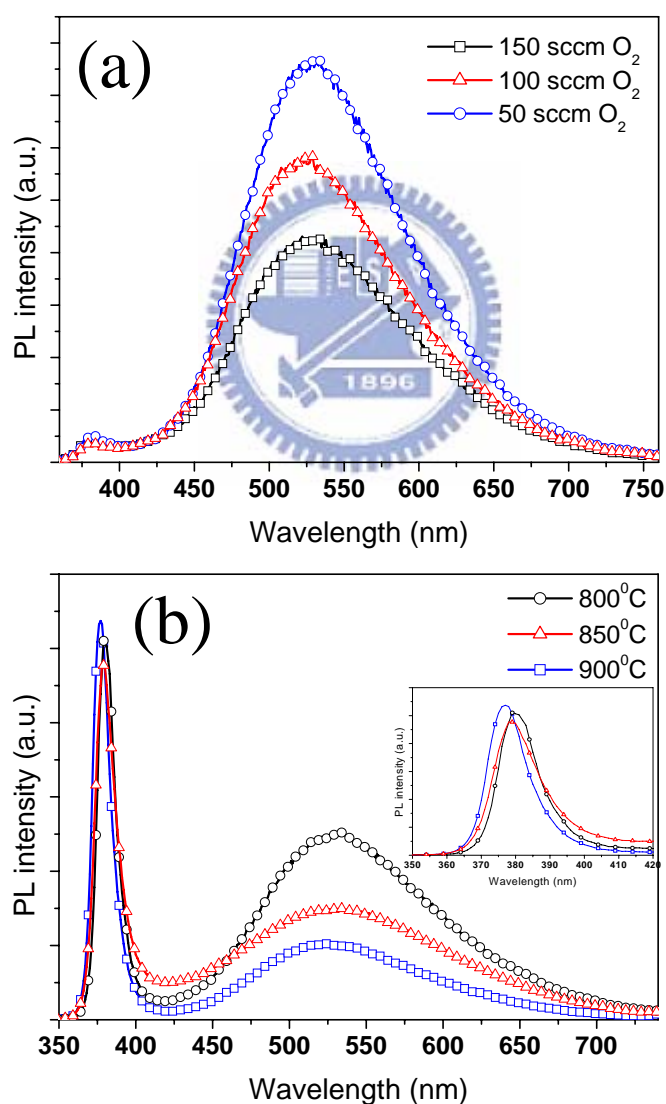


圖3-2-5 鎵摻雜氧化鋅薄膜之PL光譜 (a) 為氧流量調變下的薄膜；(b) 為不同成長溫度下的薄膜，其中插圖為紫外光區的PL光譜

在第二部份的實驗當中，我們成功地使用兩段式溫控真空爐管在不同的氧流量以及成長溫度調變下於金奈米粒子覆蓋的矽基板上成長厚度大約為 100 奈米的鎵摻雜氧化鋅薄膜(摻雜濃度大約皆為 1%)。在氧流量調變實驗中，從 SEM 圖形中並未發現明顯的變化，但從 XRD 和四點探針的量測中，晶體品質及片電阻值分別隨著氧流量的縮減而變差及變小。另外在成長溫度調變實驗下，發現隨著成長溫度的提昇產生更粗糙的薄膜表面形態，且晶體品質和電性表現也隨之變得更加優良。從 PL 光譜量測得到和氧缺位含量有關的 GB 發射訊號其強度隨著氧流量縮減而變強，但隨著成長溫度的提昇而削弱。另外在成長溫度調變下的鎵摻雜氧化鋅薄膜，發生 NBE 發射訊號藍移的現象，根據 Brustein-Moss 效應而得知整體電子濃度受到提昇。



第四章 總結

利用兩段式溫控真空爐管系統，本人成功地藉由熱蒸鍍法成長出摻雜濃度低於 1% 之銦摻雜氧化鋅奈米柱和摻雜濃度 1% 之鎳摻雜氧化鋅薄膜。為了探討銦鎳氧化鋅奈米結構在成份上、結構上、電性以及光學特性，EDS、XRD、SEM、TEM、SAED、四點探針和 PL 皆參與量測。在銦摻雜氧化鋅奈米柱實驗中，SEM 圖中觀測出奈米柱之長度大約為 500 奈米左右但其直徑變動範圍隨摻雜濃度提昇而變大(從原本未摻雜的氧化鋅奈米柱直徑變動範圍 20 至 30 奈米提昇至 0.95% 摻雜濃度的氧化鋅奈米柱變動範圍 20 至 80 奈米)。而在鎳摻雜氧化鋅薄膜實驗下，薄膜表面形態不受到氧氣環境變遷(150 sccm 至 50 sccm)的影響，卻隨著成長溫度的提昇(800 °C 至 900 °C)而更加粗糙。探討 XRD 的繞射圖形其訊號強度及半高寬資訊，從第一部份實驗中得知晶體品質隨著銦元素摻雜濃度的增加而變低，而於第二部份實驗發現晶體品質隨氧流量減少而衰減，但隨成長溫度的升高而提昇。於兩部份實驗中從 XRD 中並未發現其他雜質訊號，且氧化鋅(002)主要晶向面並不隨銦摻雜濃度、氧流量調變和成長溫度調變而改變。從第一部份實驗中，SEM 及 TEM 量測發現金奈米粒子覆蓋於氧化鋅柱狀結構的頂端，且奈米柱的直徑大小受限於金奈米粒子的體型，因而推測氧化鋅奈米柱之成長乃藉由 VLS 成長機制。從片電阻值的量測中發現，不論氧氣或溫度調變下摻雜鎳元素的氧化鋅薄膜其電性較純氧化鋅薄膜好許多，其中又以成長溫度對片電阻值的影響較大。在光學性質上採用 PL 光譜來測量，發現銦元素摻雜濃度的提昇與成長溫度的提高造成了 NBE 發射訊號的藍移，可利用 Burstein-Moss 效應來解釋。並且藉由氧流量調變而得到 GB 發射訊號強度的增減，得知其訊號強度和氧缺位含量有密切關係。在第一部份實驗上的研究將有助於利用一維氧化鋅材料所構成的元件上的應用，而第二部份的

探討對於以氧化鋅薄膜為基礎的透明電極或 abrupt PN junction 元件亦有所助益。



第五章 未來展望及期許

從兩個部份的實驗中，利用銦和鎵三 A 族金屬元素當作施子摻雜於氧化鋅奈米結構，雖然兩者奈米結構之成長環境相差無幾，但並未能成長出相同的奈米柱材料，以致於較難將兩者的性質一一作比較。因此期望在未來的研究中，能夠致力於類線(wire-like)氧化鋅奈米結構的三 A 族金屬元素各種濃度摻雜，或變動其成長條件的結構性及光性探討，以達成較具系統性的研究，進而有利於一維氧化鋅奈米材料和元件上的應用。並非氧化鋅薄膜結構不受重視，在將來亦可如上述實驗概念設計出一系列的三 A 族元素摻雜氧化鋅薄膜之表面結構性、光性甚至是電性的探討，如此也有利於 transparent conducting oxide(TCO)材料特性上的應用。另外，除 N 型氧化鋅之研究外，在發展 PN junction 元件方面，更深入地探討 P 型氧化鋅奈米結構亦是一項迫切且艱鉅的任務。



參考文獻

- [1] *Physics of Quantum Well Devices* (Ed: B. R. Nag), Kluwer, Dordrecht, The Netherlands (2000).
- [2] *Molecular Beam Epitaxy: Fundamentals and Current Status* (Eds: M. A. Herman, H. Sitter), Springer, Berlin (1996).
- [3] P. Alivisatos, *Pure Appl. Chem.*, **72**, 3 (2000).
- [4] M. Nirmal, L. Brus, *Acc. Chem. Res.*, **32**, 407 (1999).
- [5] V. I. Klimov, A. A. Mikhailovsky, S. Xu, A. Malko, J. A. Hollingsworth, C. A. Leatherdale, H. J. Eisler, M. G. Bawendi, *Science*, **314**, 290 (2000).
- [6] D. L. Klein, R. Roth, A. K. L. Lim, A. P. Alivisatos, P. L. McEuen, *Nature*, **389**, 699 (1997).
- [7] H. Peterson, L. Baath, N. Carlsson, W. Seifert, L. Samuelson, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 78 (2001).
- [8] A. N. Shipway, E. Katz, I. Willner, *Chem. Phys.*, **1**, 18 (2000).
- [9] J. Phillips, *J. Appl. Phys.*, **91**, 4590 (2002).
- [10] S. Coe, W. K. Woo, M. Bawendi, V. Bulovic, *Nature*, **420**, 800 (2002).
- [11] F. Cerrina, C. Marrian, *MRS Bull*, 56, December, (1996).
- [12] S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo, T. Steiner, *Progress in Materials Science*, **50**, 293 (2005).

- [13] D. W. Palmer. Available from: <http://www.semiconductors.co.uk>, 2002.06.
- [14] S. Masuda, K. Kitamura, Y. Okumura, S. Miyatake, H. Tabata, T. Kawai, *J. Appl. Phys.*, **93**, 1624 (2003).
- [15] P. F. Carcia, R. S. McLean, M. H. Reilly, G. Nunes Jr., *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 1117 (2003).
- [16] R. G. Gordan, *MRS Bulletin*, **25**, 52 (2000).
- [17] M. H. Huang, Y. Wu, H. Feick, N. Tran, E. Waber, P. Yang, *Adv. Mater.*, **13**, 113 (2001).
- [18] W. I. Park, G. C. Yi, M. Kim, S. J. Pennycook, *Adv. Mater.*, **14**, 1841 (2002).
- [19] J. Jie, G. Wang, X. Hang, Q. Yu, Y. Liao, G. Li, J. G. Hou, *Chem. Phys. Lett.*, **387**, 466 (2004).
- [20] Y. W. Chen, Y. C. Liu, S. X. Lu, C. S. Xu, C. L. Shao, C. Wang, J. Y. Zhang, Y. M. Lu, D. Z. Shen, X. W. Fan, *J. Chem. Phys.*, **123**, 134701 (2005).
- [21] J. Hu, R. G. Gordon, *J. Appl. Phys.*, **72**, 5381 (1992).
- [22] G. A. Hirata, J. McKittrick, T. Cheeks, J. M. Siqueiros, J. A. Diaz, O. Contreras, O. A. Lopez, *Thin Solid Films*, **288**, 29 (1996).
- [23] K. Y. Cheong, N. Muti, S. R. Ramanan, *Thin Solid Films*, **410**, 142 (2002).
- [24] R. S. Wanger, W. C. Ellis, *Appl. Phys. Lett.*, **4**, 89 (1964).

- [25] X. F. Duan, C. M. Lieber, *Adv. Mater.*, **12**, 298 (2000).
- [26] Y. Wu, P. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 3165 (2001)
- [27] E. Burstein, *Phys. Rev.*, **93**, 632 (1954).
- [28] K. J. Kim, and Y. R. Park, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 475 (2001).
- [29] Y. Cao, L. Miao, S. Tanemura, M. Tanemura, Y. Kuno, Y. Hayashi, and Y. Mori, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, 1623 (2006).
- [30] K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, D. R. Tallant, J. A. Voigt, and B. E. Gnade, *J. Appl. Phys.*, **79**, 7983 (1996).
- [31] T. Minmi, *MRS Bull*, **25**, 38 (2000).
- [32] Z. F. Liu, F. K. Shan, Y. X. Li, B. C. Shin, Y. S. Yu, *J. Cryst. Growth*, **259**, 130 (2003).

