

透明導電 ZnO-SnO₂ 薄膜的成長及物理特性

研究生：張嘉恬

指導教授：莊振益 教授

國立交通大學 電子物理學系碩士班

中文摘要

本論文研究的是以反應性直流磁控濺鍍法在Al₂O₃ (0001)基板上成長ZnO-SnO₂透明半導體薄膜，並藉由改變薄膜的成份探討其光電性質。從薄膜的結構分析及成份分析看來，初步斷定其為SnO₂摻雜Zn。當薄膜的Zn摻雜量最少時(2 at.%)，可得到最低的電阻率 $\rho = 3.73 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 、最高的載子濃度 $n = 1.26 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、及最大的遷移率 $\mu = 13.3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$ ；隨著Zn摻雜量增加到 33 at.%，電阻率升高到 $4.03 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 、；載子濃度降至 $3.24 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。在溫度 300 °C、真空(10^{-6} torr)下退火，可以有效的改善薄膜電性。薄膜在可見光區範圍內，平均透光率在 90%以上。由吸收光譜圖可以知道能隙值隨著提高Zn摻雜量而變大。由低溫光激螢光光譜可得知薄膜可以發光，為可見光範圍的藍綠光。

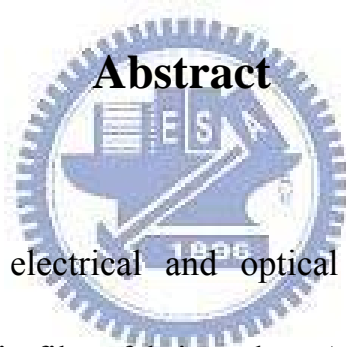
Fabrication and physical properties of transparent conducting ZnO-SnO₂ films

Student : Chia-Tien Chang

Adviser : Prof. Jenh-Yih Juang

Department of Electrophysics

National Chiao Tung University



Abstract

In this thesis, the electrical and optical properties of ZnO-SnO₂ transparent conducting thin films fabricated on Al₂O₃ (0001) by reactive DC magnetron sputtering were studied by modulating the Zn/Sn ratio. The phase of these samples was preliminary deduced to be Zn doped SnO₂ by the structural and compositional analyses. At the minimum Zn doping (2 at.%), an optimal condition of the minimum resistivity of $3.73 \times 10^{-2} \Omega\text{-cm}$ with the maximum carrier concentration of $1.26 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ and the maximum mobility of $13.3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ was obtained. When the doping concentration of Zn was increased to 33 at.%, the resistivity increased to $4.03 \times 10^{-1} \Omega\text{-cm}$ and

the carrier concentration decreased to $3.24 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. On the other hand, the electrical properties of films were enormously improved by annealing at 300°C with 10^{-5} torr vacuum. An average transmittance above 90% in the visible range was obtained. The absorption spectra also showed that the optical band gap of the materials became larger as the Zn content increased. The low temperature photoluminescence showed that the films were radiative in the visible range.



致謝

首先感謝我的指導教授莊振益老師在這兩年來的悉心教導，以及溫增明老師、吳光雄老師、林俊源老師和羅志偉老師，使我順利完成碩士學位。

感謝劉旭禎老師給了我研究方向和提供樣品，也謝謝陳亮宇協助成長樣品。感謝志昌學長、宗漢學長和訓全學長的幫忙，引領我學習實驗的技術和解決實驗上的所遇到的困難。

特別感謝交大材料所梁世緯學長協助 SEM 及 EDX 的量測；電物所廖昱安協助 PL 的量測；同步輻射研究中心劉恆睿學長提供 X-ray 二環式繞射儀的使用，並予以技術上的指導。

回想過去這兩年來的生涯，往事歷歷在目，謝謝珈芸等實驗室所有夥伴們的陪伴，我會永遠愛你們，也祝你們一切順遂。最後感謝家人的支持和鼓勵，讓我得以完成學業。

目錄

中文摘要	I
英文摘要	II
致謝	IV
目錄	V
圖目錄	VII
表目錄	IX
第一章 緒論	1
第二章 實驗方法	4
2-1 樣品製備	4
2-2 薄膜結構分析	5
2-2-1 XRD θ - 2θ 掃描	5
2-2-2 XRD ϕ 方位掃描	6
2-3 掃描式電子顯微鏡	7
2-4 拉賽福背向散射	7
2-4-1 拉賽福背向散射工作原理	8
2-5 熱處理(控氧)	11
2-5-1 熱處理流程	11



2-6 電阻-溫度(R-T)量測分析	13
2-7 The van der Pauw Method	15
2-8 紫外線光譜儀	17
2-9 光激螢光系統	21
第三章 結果與討論	23
3-1 結構分析	23
3-2 樣品的表面形貌	34
3-3 成份分析	37
3-4 電性分析	43
3-4-1 電阻率、載子濃度和遷移率量測結果	43
3-4-2 電阻-溫度(R-T)量測結果	45
3-5 穿透率量測	48
3-6 低溫光激螢光	50
第四章 總結	57
參考文獻	59



圖目錄

圖 2-1 反應性直流濺鍍機	4
圖 2-2 樣品之 X-ray 繞射圖樣	5
圖 2-3 拉賽福背向散射儀的構造示意圖	8
圖 2-4 彈性碰撞及背向散射示意圖	9
圖 2-5 熱處理(控氧)系統配置圖	13
圖 2-6 R-T 量測系統配置圖	15
圖 2-7 樣品幾何形狀的選擇	16
圖 2-8 光在薄膜內的多重反射	20
圖 2-9 光激螢光系統的架構簡圖	22
圖 3-1 以脈衝雷射蒸鍍法在sapphire(0001)基板成長 ZnSnO_3 薄膜的XRD圖	25
圖 3-2 直流磁控濺鍍法在sapphire(0001)基板成長 ZnSnO_3 薄膜的XRD圖	26
圖 3-3 ZnSnO_3 的XRD pattern	27
圖 3-4 SnO_2 的XRD pattern	28
圖 3-5 (a) ZnSnO_3 與(b) SnO_2 的晶體結構圖	28
圖 3-6 基板與氧化物薄膜間原子可能的堆疊方式	32
圖 3-7 $\text{SnO}_2(110)$ 的XRD ϕ scan	33
圖 3-8 實驗結果所推論的基板與薄膜原子堆疊方式	33

圖 3-9 Zn:SnO ₂ /sapphire(0001)的SEM圖	35
圖 3-10 Zn:SnO ₂ /sapphire(0001)的剖面(cross-section)影像	36
圖 3-11 Zn _{0.9} Sn _{1.1} 合金靶所成長出來的薄膜，薄膜的Zn含量為 2 at. %	38
圖 3-12 Zn _{0.95} Sn _{1.05} 合金靶所成長出來的薄膜，薄膜的Zn含量為 7 at. %	39
圖 3-13 ZnSn 合金靶所成長出來的薄膜，薄膜的Zn含量為 21 at. %	40
圖 3-14 Zn _{1.05} Sn _{0.95} 合金靶所成長出來的薄膜，薄膜的Zn含量為 26 at. %	41
圖 3-15 Zn _{1.1} Sn _{0.9} 合金靶所成長出來的薄膜，薄膜的Zn含量為 33 at. %	42
圖 3-16 樣品的電阻率、載子濃度和遷移率	45
圖 3-17 (Sn, Zn)O ₂ /Al ₂ O ₃ (0001)薄膜導電率隨溫度的變化	46
圖 3-18 SnO ₂ 薄膜導電率隨溫度的變化	47
圖 3-19 薄膜的穿透光譜圖	49
圖 3-20 薄膜的吸收光譜圖	50
圖 3-21 SnO ₂ 單晶的低溫光激螢光光譜	52
圖 3-22 SnO ₂ /Si 薄膜在不同成長溫度下的(a)XRD，及(b)PL	53
圖 3-23 SnO ₂ /Si 薄膜(a)在更低氧壓下成長(b)在O ₂ 環境下 400°C退火兩小時 的光激螢光光譜	54
圖 3-24 (Sn, Zn)O ₂ /sapphire(0001)薄膜的低溫光激螢光光譜	55
圖 3-25 光激螢光的強度對載子濃度做圖	56

表目錄

表 3-1 靶材與薄膜的成份	26
表 3-2 晶格常數的理論與實驗值	34
表 3-3 In_2O_3 、 SnO_2 與 ZnO 的性質	43

