

# 第一章 緒論

透明導電薄膜是指薄膜材料在可見光範圍內（波長380–760 nm）具有80 %以上的透光率，而且導電性良好（電阻率低於 $1 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ ）者。由金屬氧化物構成的透明導電氧化物(Transparent Conducting Oxide，以下簡稱為TCO)，已經成為透明導電膜的主角，而且近年來的應用領域及需求量不斷地擴大[1]。

隨著3C產業的蓬勃發展，以液晶顯示器(Liquid crystal display,LCD)為首的平面顯示器(Flat panel Display，FPD)產量逐年增加，目前在全球顯示器市場已佔有重要的地位，其中銻錫氧化物( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ，以下簡稱ITO)是FPD 的透明電極材料。雖然由磁控濺鍍沈積的ITO薄膜目前一直被使用在透明電極的應用上，但近年來有許多不同相或組成的TCO半導體，以及沈積方法陸續被發展出來[2-8]。

ITO薄膜，由於其極佳的導電特性（電阻係數可至 $2 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$  約為最佳導體銀金屬之100倍），及高可見光之透過性及高紅外光之反射性，一直是學術界及工業界積極探討之對象。另外，利用 $\text{SnO}_2$ 等製成建築物上可反射紅外線的低放射玻璃(Low-E Window)，早已成為透明導電膜的最大應用領域。

近年來對於廣大光電元件市場，由於ITO主要材料元素“銨”為稀有元素和價格昂貴，ITO要達到穩定的供應越來越困難。除此之外，光電元件的發展一直不斷的要求薄膜電極擁有特別的性質，最近關於使用TCO半導體薄膜透明電極的研究專注在解決這些問題。例如，以摻雜ZnO或在特別應用上有穩定性質的多元化合物氧化物薄膜取代ITO [5,9,10]。

為了得到比ITO 和摻雜SnO<sub>2</sub>更低電阻率的薄膜，其它TCO 材料被研究試圖取代之。在1980年代，價格便宜且取得容易的ZnO被大量研究。最近ZnO:Al和ZnO:Ga薄膜作為太陽能電池的透明電極吸引許多人注意；以不同沉積法製作的膜大約有 $1 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ 電阻率。

在1990年代，新的多元化合物氧化物TCO薄膜開始受到重視，例如二元化合物ZnO、CdO、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和SnO<sub>2</sub>相互搭配化合。在這些材料系統中，新的三元化合物例如Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>、MgIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、CdSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Y、ZnSnO<sub>3</sub>，GaInO<sub>3</sub>、Zn<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和In<sub>4</sub>Sn<sub>3</sub>O<sub>12</sub> TCO材料和由這些三元化合物化合成的多元化合物均曾被研究，並試圖以改變材料的化學組成來控制其電性、光性、化性及物性，但許多結果均還屬萌芽階段，而需更進一步的研究[11]。

SnO<sub>2</sub>和ZnO在氣體感測器和太陽能電池領域均有廣泛的應用。尤其是SnO<sub>2</sub>在酸溶液、一般溶液或高溫氧化環境中都有極高的穩定性[12]。另一方面ZnO不僅有很高的透光率，而且在活化氫環境下比ITO和SnO<sub>2</sub>更穩定

[13-17]。

因此，ZnO-SnO<sub>2</sub>薄膜結合了ZnO和SnO<sub>2</sub>的優點將可望會是化學穩定性更高的TCO材料。本論文將以反應性直流磁控濺鍍法(reactive DC magnetron sputtering)成長ZnO-SnO<sub>2</sub>系列薄膜，並對其結構、電性及光性做討論。



## 第二章 實驗方法

### 2-1 樣品製備

本實驗所用的基材為 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 。利用反應性直流磁控濺鍍法，成長 $\text{ZnO}-\text{SnO}_2$ 系列薄膜。靶材係採用純度99. 99%的 $\text{Zn}_{0.9}\text{Sn}_{1.1}$ 、 $\text{Zn}_{0.95}\text{Sn}_{1.05}$ 、 $\text{ZnSn}$ 、 $\text{Zn}_{1.05}\text{Sn}_{0.95}$ 、 $\text{Zn}_{1.1}\text{Sn}_{0.9}$ 合金靶，使用高純度的氧氣( $\text{O}_2$ )與氬氣( $\text{Ar}$ )作為反應及濺鍍氣體。先將腔體抽真空至 $1.8 \times 10^{-2}$  torr後，將基板加熱至850 °C，分別通入 $\text{Ar} : 35 \text{ sccm}$ 、 $\text{O}_2 : 9 \text{ sccm}$ 。濺鍍功率為18W，成長時間為40分鐘。鍍膜完成後，維持在同樣的工作壓力下持溫20分鐘，作為退火的動作。



圖2-1 反應性直流磁控濺鍍機。

## 2-2 薄膜結構分析

### 2-2-1 XRD $\theta$ - $2\theta$ 掃描

實驗首先利用X-ray  $\theta$ - $2\theta$  繞射來檢視薄膜之結構及其軸向。X-ray 繞射分析儀為MAC二環式繞射儀，其樣品固定座之法線與X光入射夾角 $\theta$ 可以改變，且偵測器也可以隨著角的轉動而作 $2\theta$ 角的變動。當X-ray入射樣品時，會產生繞射，由Bragg繞射條件：

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2-1)$$

其中d為晶格平面間的距離； $\theta$ 為入射光與樣品間之夾角； $\lambda$ 為入射光波長；n為正整數，通常為1。

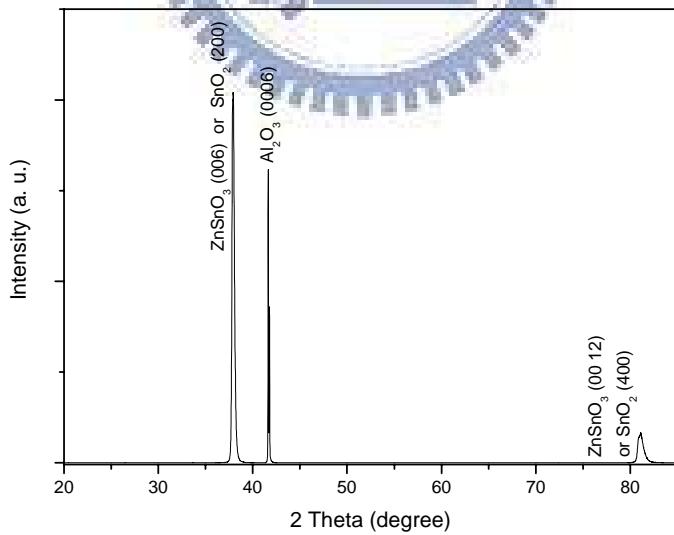


圖2-2 樣品之X-ray繞射圖樣。

根據Bragg繞射原理，當入射光與樣品之間角度移動 $\theta$ 時，則偵測器需在相對移動 $2\theta$ 之處，才可以量到此建設性干涉的峰值。系統入射光的角度( $\theta$ )可由 $0^\circ$ 掃到 $45^\circ$ ，而偵測器角度( $2\theta$ )亦可由 $0^\circ$ 轉到 $90^\circ$ ，再依據峰值所對應的角度( $2\theta$ )，便可由PCPDFWIN資料庫得知此薄膜的結構以及軸向為何，如圖2-2。

## 2-2-2 XRD $\phi$ 方位掃描

將sapphire(0 0 0 1)基板定位於四環繞射儀的中心位置(入射光在 $\theta = 0^\circ$ 、 $\chi = -90^\circ$ 、 $\phi = 0^\circ$ 時沿著基板的方向入射)，只要我們能夠計算出sapphire晶格結構在倒晶格空間(k space)中，所有的倒晶格向量 $\vec{G}_{hkl}$ 的相對關係，再搭配儀器移動 $\theta$ 、 $2\theta$ 、 $\chi$ 或 $\phi$ 的角度，就可以量測到sapphire晶格結構任何平面的繞射峰值。

$\phi$ - scanning大致可以想成找到特定的繞射峰值後，沿樣品表面法線方向做 $360^\circ$ 的旋轉掃描。如果此薄膜為三重對稱，且當 $\phi$ 方向旋轉 $360^\circ$ 時，則偵測器則會偵測到三個幾乎強度相當的峰值，且 $\phi$ 角相差 $120^\circ$ 。

## 2-3 掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope , SEM )

掃描式電子顯微鏡(SEM)係由一約30KV的高壓將加熱燈絲產生之電子束加速後，照射至試片表面(可用掃描線圈來偏折電子束，以控制電子束落在樣品的位置)，激發出二次電子和反射電子、吸收電子、歐傑電子等，並將之收集成像之，以研究物質表面形貌與組成之儀器。當試片原子受到電子撞擊，所釋放出來的弱鍵結電子，稱為二次電子，因為能量低，所以要接近表面所產生的二次電子才有機會逃出試片表面被偵測到；二次電子產生的數量會受到試片表面起伏的影響，所以由二次電子影像(secondary electron image，簡稱SEI)，可以觀察出試片之表面的形貌特徵。試片若為金屬或導電性良好，則不需要任何處理；但因為我們的材料為高能隙的半導體，導電性較差，則需先鍍上一層白金膜，以避免電荷的累積。

## 2-4 拉賽福後向散射 (Rutherford backscattering spectrum , RBS)

拉賽福背向散射的技術，係以一束能量為 2 MeV 的 $\alpha$ 粒子，先行進入真空度維持在  $10^{-7}$  torr 以下的腔室 (chamber)，然後垂直地照射待

測靶材的表面；另在與入射  $\alpha$  粒子呈  $\theta$  夾角方向之處，則安裝有矽晶表面勢壘偵測器（silicon surface barrier detector），用以收集經由靶材散射而來的  $\alpha$  粒子，再將該等訊號依序傳送至放大器（amplifier）、多頻道分析儀（multiple channel analyzer，簡稱 MCA）、與個人電腦（personal computer）進行分析工作。藉由分析背向散射  $\alpha$  粒子的能量，便可決定待測靶材內的元素種類、組成、與縱深分佈。

如圖 2-3 所示，拉賽福背向散射分析儀係分為四部份：離子源、加速器、偵測器、以及真空裝置。

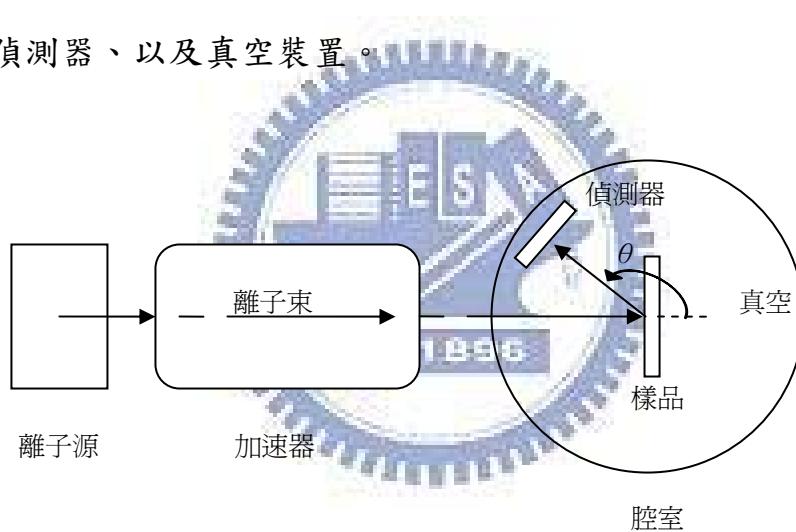


圖 2-3 拉賽福背向散射儀的構造示意圖。

#### 2-4-1 拉塞福背向散射工作原理

拉塞福背向散射儀分析的工作原理相當簡單，而其主要參數有三：運動因子（kinematic factor）、散射截面（scattering cross section）、以及能量損失率（stopping power），其分別為用以判斷待測靶材內組成元素

的種類、分析該等元素的含量、以及決定該等元素的縱深分佈[18]。

## 1. 運動因子

如圖 2-4 所示，入射粒子的質量為  $M_1$ ，初始動能為  $E_0$ ，靶材原子的質量為  $M_2$ ，經彈性碰撞後，入射粒子的行進方向與原入射方向之間所夾的角度  $\theta$  稱為散射角。經彈性碰撞後，入射粒子的動能與之間的關係式可表示如下：

$$E_1 = E_0 \left( \frac{M_1 \cos \theta \pm \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta}}{M_1 + M_2} \right)^2 \quad (2-2)$$

其中  $E_0$  是入射粒子的初始能量， $E_1$  是入射粒子回向散射後的能量。

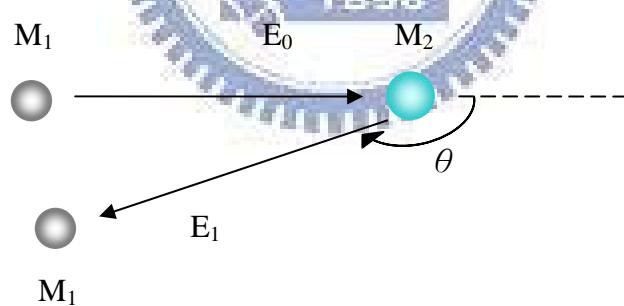


圖 2-4 彈性碰撞及背向散射示意圖。

運動因子(Kinetic factor,  $K_0$ )係為入射粒子被靶材回向散射後，散射後的能量與散射前的能量的比值，其關係如下：

$$K_0 = \frac{E_1}{E_0} = \left( \frac{M_1 \cos \theta \pm \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta}}{M_1 + M_2} \right)^2 \quad (2-3)$$

由上式可看出  $K_0$  是  $M_1$ 、 $M_2$  及  $\theta$  的函數，不同的待測物質會對應到不同的  $K_0$  值，我們只要固定入射粒子種類  $M_1$  及 偵測器的角度  $\theta$ ，就可查出各種元素所對應的  $K_0$  值，由此來判定待測元素  $M_2$ 。

## 2. 散射截面

拉賽福背向散射起緣是因為入射粒子與靶材原子核間的庫倫作用力所引起的，由庫倫作用力所造成的散射截面，稱為庫倫截面，或拉賽福截面(Rutherford cross section)，關係式如下：

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_\theta = \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4 E_0} \right)^2 \left[ \sin^{-4} \frac{\theta}{2} - 2 \left( \frac{M_1}{M_2} \right)^2 + \dots \right] \quad (2-4)$$

$Z_1$  是入射粒子的原子序； $Z_2$  是靶材原子的原子序； $e$  是電子電量；其中  $\sigma_\theta$  稱為彈性散射截面(scattering cross section)，其物理意義為入射粒子與靶材原子碰撞時，在單位時間內散射到單位立體角內的機率。在得到散射截面之後，可以用來計算散射粒子的產率  $Y = I N_t \sigma \Omega$ ，其中  $I$  是入射粒子束的電流大小， $N_t$  是單位面積內待測原子的數目( $\text{atom/cm}^2$ )， $\Omega$  是偵測器所張的立體角(msr)。

## 3. 能量損失率

入射粒子在進入靶材之後，會與靶材原子產生一連串的碰撞而損失

能量。損失的能量可分為兩部份，當入射粒子與靶材外層電子碰撞時，會損失能量，是為電子能失。但因為電子的質量遠小於入射粒子，每次的能量損失很小，故入射粒子的方向視為不偏折；當入射粒子與靶材的原子核碰撞時，才會引起較大的角度散射，此時的能量損失稱為核子能失。合併兩者稱為能量損失率(stopping power)，定義為  $S = dE/dx$ ，其中  $dE$  為能量損失， $dx$  為粒子的穿透距離。若拉賽福背向散射發生在靶材表面，入射粒子在入射前的能量為  $E_0$ ，則偵測器測到的能量為  $K_0 E_0$ ；若在靶材表面下距離  $x$  發生拉賽福背向散射，偵測器測到的能量為  $E'$ ，偵測到的角度為  $\phi$ ，它們之間的關係如下：

$$E' = K_0 \left[ E_0 - \left( \frac{dE}{dx} \right)_{in} \Delta x \right] - \left( \frac{dE}{dx} \right)_{out} \frac{\Delta x}{|\cos \phi|} \quad (2-5)$$

則表面散射粒子的能量為  $K_0 E_0$ ，與深度散射粒子的能量  $E'$  之能量差為：

$$\Delta E = K_0 E_0 - E' \quad (2-6)$$

由能量差，可知道靶材的厚度。

## 2-5 热處理(控氧)

透明導電氧化物系列的材料，載子的來源主要是由氧的缺陷所產生。概念為在一定溫度時將樣品置於  $10^{-6}$  torr 之真空之下，藉以增加樣品之氧缺陷。

## 2-5-1 热處理流程.

1. 將薄膜用丙酮與甲醇清乾洗後放入石英管內，然後再將石英管置入高溫爐中。
2. 抽真空，當石英管內的壓力降至 $10^{-5}$  torr 以下後執行升溫(速率:10° C/min)，至溫度到達目標溫度時，此時關掉抽氣幫浦的閥門，放高純度氧氣(99.999%)至目標壓力，進行一小時的熱處理。

3. 完成之後，將石英管放入以冰塊中進行淬冷(quench)約5分鐘，如此即成熱處理動作。

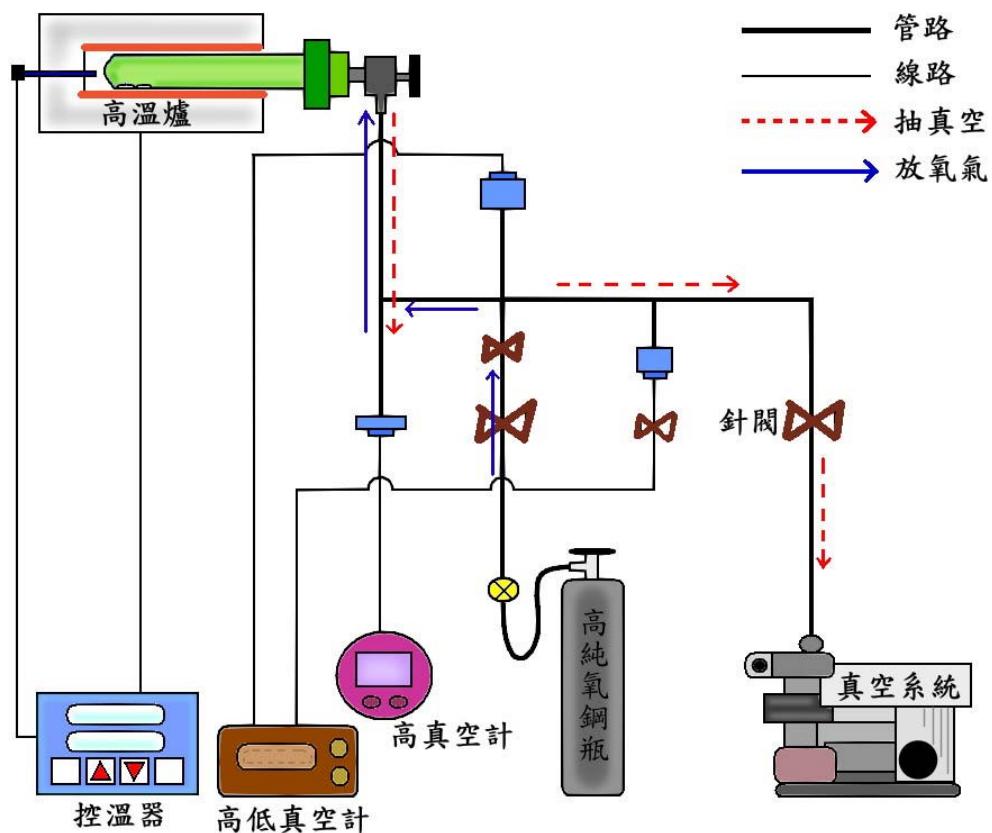


圖2-5 热處理(控氧)系統配置圖。

## 2-6 電阻-溫度(R-T)測量分析

本實驗的電阻-溫度(R-T)量測系統由以下部分構成。

1. 低溫系統：包括閉路液氦冷凍機(closed cycle liquid helium refrigerator)，及一個真空室(chamber)和抽真空用之機械幫浦。

2. 銅製試片座(sample holder): 位於真空室內, 因為銅有很好的導熱性, 所以較易散熱冷卻。試片座內部下方則有一顆二極體溫度計(silicon diode thermometer), 並連接溫控器(Lake Shore DRC-91CA controller)。

量測時樣品以雙面膠黏在試片座上。利用四點量測法量測，其目的為因輸入電流不會流入電壓接點，故量得的電壓值將不受接點電阻的影響。量測時，是使用 KEITHLEY 220 可程式化電流源(PROGRAMMABLE CURRENT SOURCE) 輸入電流，再以 HEWLETT PACKARD 34401A 多功能電錶(MULTIMETER)量取樣品電壓，整個量測過程是透過 GPIB 卡由電腦控制。以電腦設定溫度、電流大小( $1 \mu\text{A} \sim 10 \mu\text{A}$ )及最大電壓限制( $1 \text{V} \sim 100 \text{V}$ )。

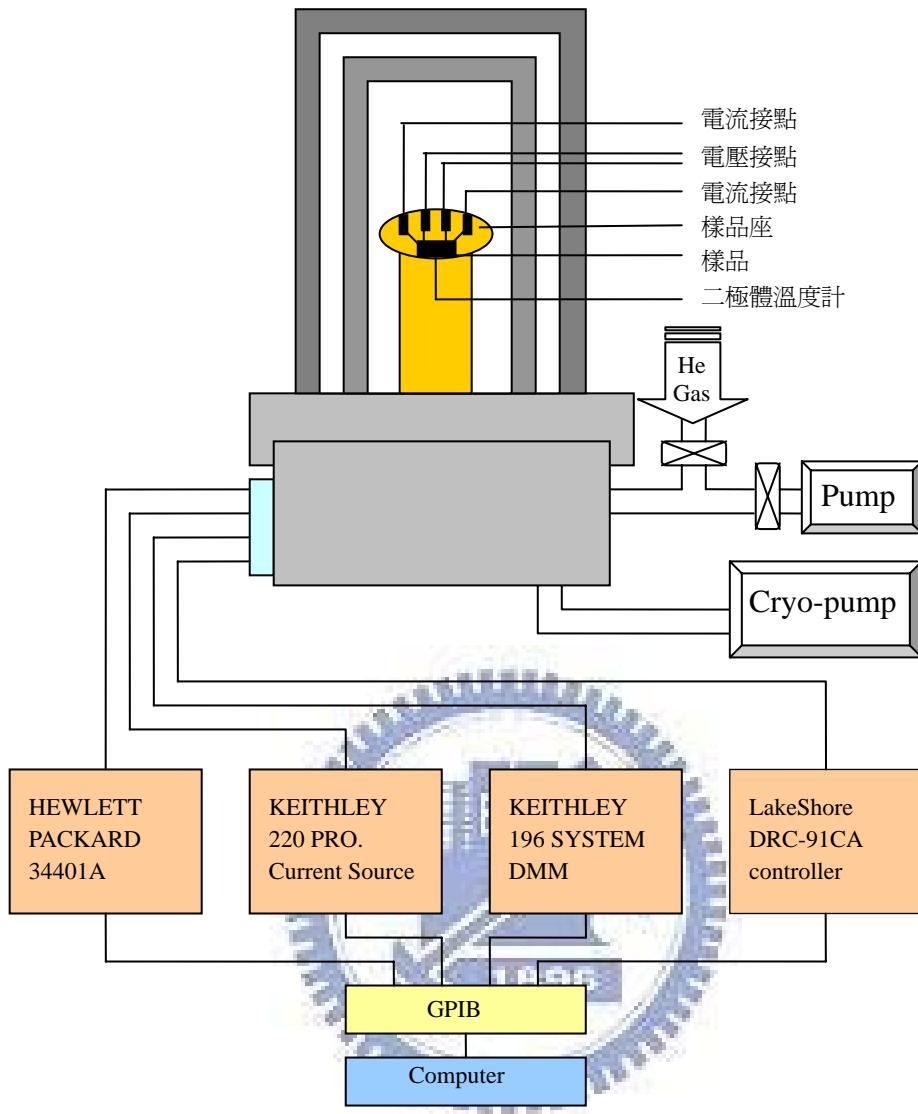


圖2-6 R-T量測系統配置圖。

## 2-7 The van der Pauw Method

在半導體中，材料的電阻率  $\rho$  (resistivity)、載子濃度  $n$  (carrier concentration) 和遷移率  $\mu$  (mobility)，是量測電性的重要參數。底下將以 van der Pauw 量測法，來測得上述三項重要參數。

利用 Van der Pauw 量測法可以量出任意形狀樣品的電阻率，而先決條件是要求所量測的樣品其接點要遠小於薄膜的表面積，且膜厚是均勻的。實驗的樣品，我們選擇如圖 2-7 (b) 的幾何形狀，四個角落以 In 作為接點。

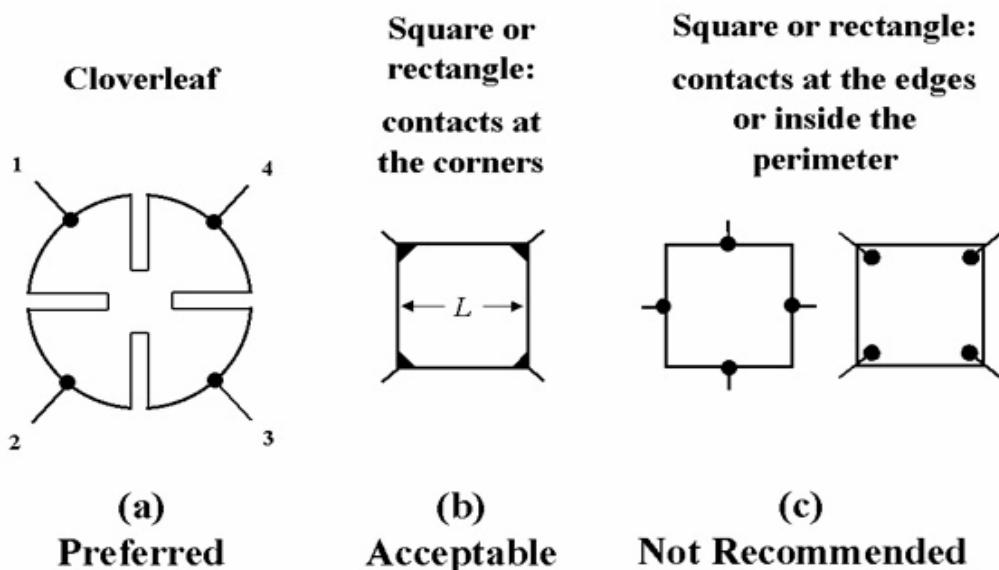


圖 2-7 樣品幾何形狀的選擇[19]。

在量測電阻率量測和霍爾量測時，必需考慮可能影響實驗結果的外在因素，主要外在因素(1) 接點的大小；(2) 樣品的均勻性和正確的厚度測定；(3) 由於樣品周遭不均勻的溫度造成的熱磁效應(thermo-magnetic effect)；以及(4) 光電導效應(photoconductive effect)和光伏效應(photovoltaic effect)，減少外在因素所造成量測上的誤差的影響是需要的，最後需正確的量測磁場強度。

量測電阻率量測和霍爾量測所需要的儀器和設備包括：

1. 電磁鐵(最大可達3690 gauss)。
2. 電性量測系統：電流供應器 ( KEITHLEY 220 PROGRAMMABLE CURRENTSOURCE ) 、多功能電錶 ( HEWLETT PACKARD 34401A MULTIMETER) 。

## 2-8 紫外線光譜儀(Spectrophotometer UV solution)

透明導電薄膜意指在可見光範圍內(波長 400nm~700nm)具有高透光率(80%以上)。準備的樣品是 $(\text{Sn}, \text{Zn})\text{O}_2/\text{Sapphire}(0001)$ 薄膜，使用機型為HITACHI公司生產的U-2010 型紫外線光譜儀，量測範圍從 190 nm至 1100 nm。量測前，須先將兩片空基板分別放在樣品室(sample compartment) 的參考側(reference side)及樣品側(sample side)，扣除背景訊號後，接著將樣品放置於樣品側，於參考側放置基板，量測時則可扣除基板的訊號。

透光率的量測是將不同波長的光照射樣品，受到樣品在不同波段的不同折射率 (refractive index) 、吸收係數 (absorption

coefficient)、消光係數(extinction coefficient)及樣品薄膜厚度的影響。

透光率定義為穿透光強度除於入射光強度的比值。光在薄膜內的多重反射(如圖 2-7)所示，得到透光率表示式如下[20]：

$$\begin{aligned} I &= (1-R)^2 I_0 e^{-\alpha d} + R^2 (1-R)^2 I_0 e^{-3\alpha d} + R^4 (1-R)^2 I_0 e^{-5\alpha d} + \dots \\ &= \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1-R^2 e^{-2\alpha d}} I_0 \\ T &= \frac{I}{I_0} = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1-R^2 e^{-2\alpha d}} \end{aligned} \quad (2-7)$$

其中  $T$  是透光率； $d$  為膜厚； $\alpha$  為吸收係數； $R$  是反射率。

當反射率  $R$  夠小且  $\alpha d$  很大時，可將透光率近似為如下式：

$$T \approx \exp(-\alpha d) \quad (2-8)$$

光吸收係數在靠近吸收緣(near the absorption edge)時，表示式如下：

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (2-9)$$

$$E^t = Eg \quad \text{for direct types}$$

$n=2$   $\Rightarrow$  allowed direct types

$n=\frac{2}{3}$   $\Rightarrow$  forbidden direct types

$$E^t = Eg \pm Ep \quad Ep : \text{energy phonon}$$

$+Ep \rightarrow$  phonon emission

$-Ep \rightarrow$  phonon absorption

$n=\frac{1}{2}$   $\Rightarrow$  allowed indirect types

其中  $A$  為常數， $h\nu$  為光子能量， $Eg$  為能帶隙。將  $(\alpha h\nu)^n$  對  $h\nu$  作

圖，再以線性作法估計出  $Eg$  大小。

透光的範圍在短波長邊界線是由能隙所決定，而在長波長邊界線則是由電漿頻率所決定。電漿頻率與載子的振動有關，當載子濃度增加時，電漿頻率也會隨之上昇。載子濃度變大時，自由電子會吸收振動頻率比電漿頻率低的光而影響透光率。由下式可知，隨著載子密度  $n$  的增加，電漿頻率  $\omega$  也變大，光吸收的範也由近紅外線擴展到可見光。

$$\omega = \left( \frac{ne^2}{\epsilon_0 \epsilon_\infty m_c^*} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2-10)$$

其中  $\omega$  是電漿頻率； $n$  為載子密度； $e$  為電子電荷； $\epsilon_0$  為真空中的介電係數； $\epsilon_\infty$  為高頻介電係數； $m_c^*$  為傳導有效質量。

自由電子對透光性的影響，出現在紫外光區的稱為 Burstein-Moss shift (BM-shift) 效應，出現在紅外光區的被稱為自由電子吸收效應。

BM-shift 可由下式表示：

$$E_g = E_{g0} + \Delta E_g \quad (2-11)$$

$E_g$  : optical band gap

$E_{g0}$  : intrinsic band gap

$\Delta E_g$  : BM-shift

BM-shift 是吸收端的能量朝高能量移動的現象。因為被激發至導帶的載子會佔據導帶的底部，使得原來帶有能量  $E_{g0}$  的光無法將價帶的電子激發到導帶的底部，必須有更高的能量  $E_g$  才能將電子激發到導帶。

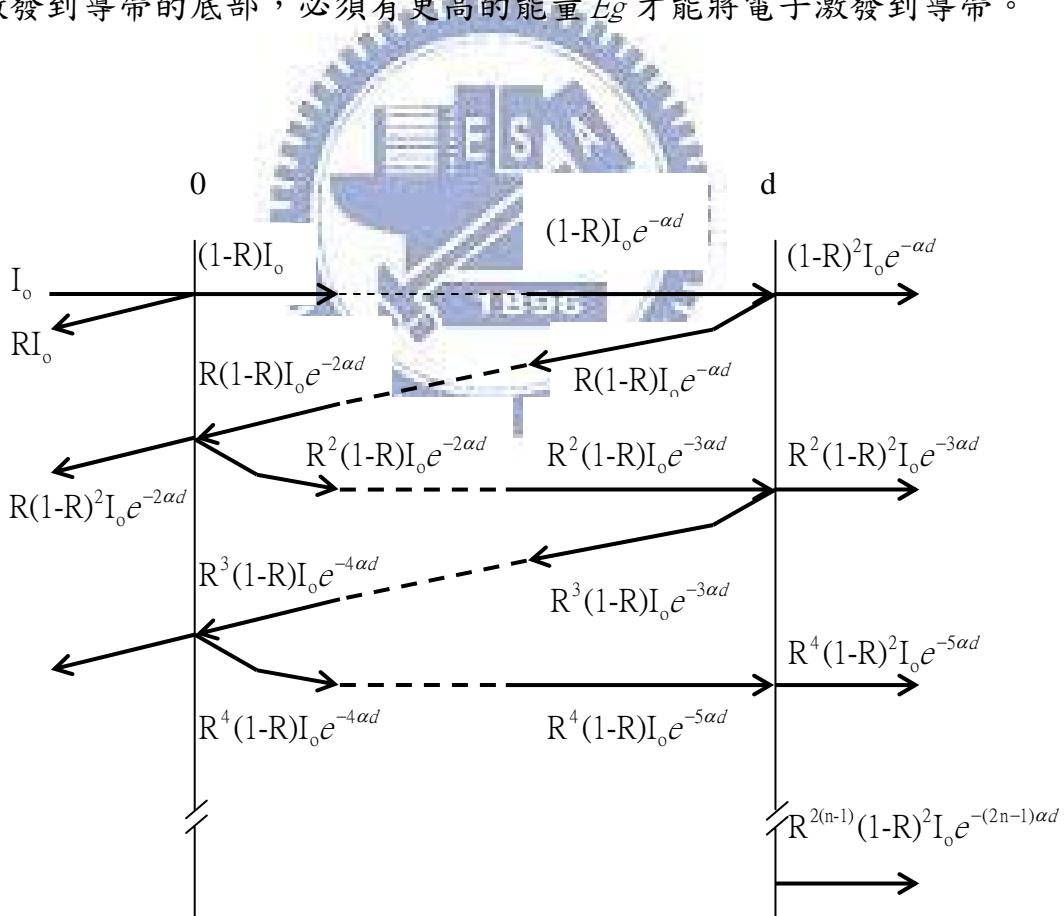


圖 2-8 光在薄膜內的多重反射。

## 2-9 光激螢光(Photoluminescence)系統

光激螢光是使用工作波長為 325nm 氦鎬雷射作為激發光源。雷射光經過 laser line filter 之後，利用反射鏡將雷射光導向樣品，再利用焦距為 15cm 的透鏡將雷射聚焦到樣品表面。經雷射光激發的螢光，通過焦距為 5cm 的透鏡後，再通過濾光片，最後光激螢光會進入單光譜儀(mono- chromator)。並利用光子偵測器(photo-detector)來偵測所發出的訊號光子。訊號經由鎖相放大器(lock-in amplifier)放大後，由 Spectra ACQ2 處理分析。

對於低溫與室溫的光激螢光光譜量測，樣品是放置在封閉迴路的低溫恆溫器中。低溫維持在 14K。



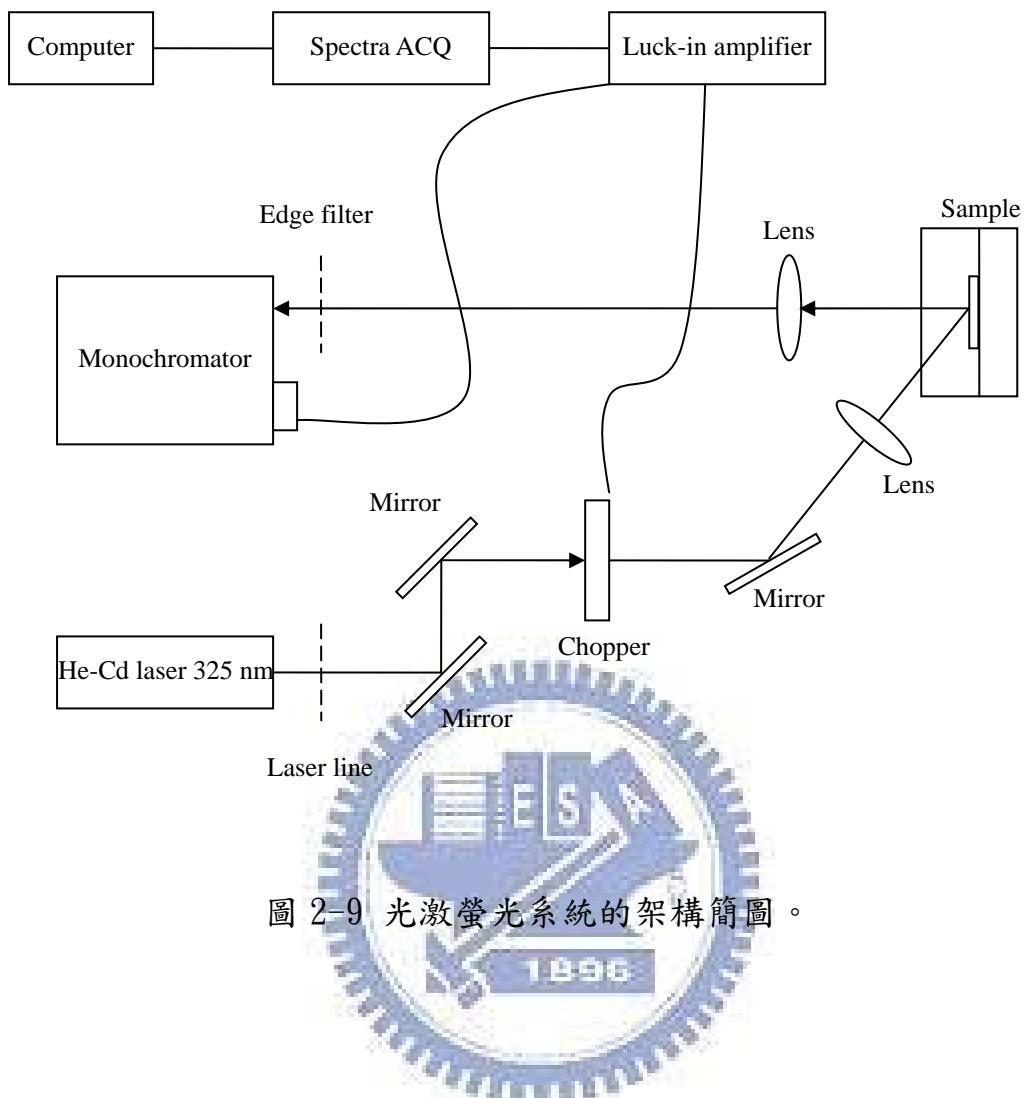


圖 2-9 光激螢光系統的架構簡圖。

## 第三章 結果與討論

### 3-1 結構分析

本實驗室曾藉由改變鍍膜成長溫度條件(由400 °C、500 °C、600 °C和750 °C)，以脈衝雷射蒸鍍系統(Pulsed Laser Deposition，PLD)成功的在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)基板上成長出單相(single phase)的ZnSnO<sub>3</sub>薄膜[21]。

圖3-1為薄膜樣品的XRD圖，發現隨著溫度的上升，繞射峰強度有明顯的增加且半高寬(FWHM)隨之遞減，顯示提高鍍膜溫度有助於改善薄膜的結晶性。也發現隨著溫度升高，繞射峰 $2\theta$ 會往高角度移動的趨勢，可知晶格常數隨鍍膜溫度升高有變小的趨勢。鍍膜成長溫度500°C，繞射峰 $2\theta=37.32^\circ$ 和 $79.59^\circ$ ；鍍膜成長溫度750°C，繞射峰 $2\theta=38.66^\circ$ 和 $82.85^\circ$ 。

我們嘗試利用反應性直流磁控濺鍍系統成長ZnO-SnO<sub>2</sub>系列薄膜。靶材為Zn<sub>0.9</sub>Sn<sub>1.1</sub>、Zn<sub>0.95</sub>Sn<sub>1.05</sub>、ZnSn、Zn<sub>1.05</sub>Sn<sub>0.95</sub>、Zn<sub>1.1</sub>Sn<sub>0.9</sub>，純度99.99%的合金靶。成長溫度大約為600 °C~700 °C。圖4-2是五種不同合金靶所成長出來薄膜的XRD圖。五個不同成分的靶材對應其成長出來的薄膜成份如表3-1。

由於薄膜的成分分析顯示Zn的含量不高，與靶材的成份差異很大，但我們仍懷疑成分分析的準確性。因此我們初步假設，薄膜的結構有可能是接近靶材成分的ZnSnO<sub>3</sub>，或者如成分分析結果的SnO<sub>2</sub>摻雜Zn。從圖

4-2 薄膜的XRD圖看來，從Zn 2 at. %的樣品，繞射峰 $2\theta = 37.92^\circ$ ，對照ZnSnO<sub>3</sub>(圖3-3)[22]及SnO<sub>2</sub>(圖3-4)的XRD PCPDFWIN資料庫，較接近ZnSnO<sub>3</sub>(006)的38.27°或者SnO<sub>2</sub>(200)的37.95°。

由前述雷射鍍膜的實驗結果，當基板的溫度降低時繞射峰 $2\theta$ 會往低角度偏移；我們推測以直流磁控濺鍍系統所成長出來的薄膜， $2\theta$ 值會小於38.27°是由於成長時的基板溫度低於700 °C的緣故，因此初步判斷薄膜成份有可能是ZnSnO<sub>3</sub>。但薄膜樣品 $2\theta = 37.92^\circ$ 的繞射峰值卻又比較接近SnO<sub>2</sub>(200)的37.95°，且薄膜成份分析的結果也顯示Zn的含量不高，因此截至目前為至我們仍無法從XRD  $\theta - 2\theta$ 繞射結果確切判斷薄膜的成分及結構是ZnSnO<sub>3</sub>還是SnO<sub>2</sub>。

若以所得薄膜為SnO<sub>2</sub>分析，已知Zn<sup>+2</sup>的離子半徑為0.83Å；Sn<sup>+4</sup>的離子半徑為0.74Å。隨著薄膜的Zn含量的增加，繞射峰的強度隨之遞減，並且半高寬(FWHM)變大，繞射角 $2\theta$ 也有往低角度移動的趨勢。可得知Zn<sup>+2</sup>離子成功的取代了Sn<sup>+4</sup>離子，並且因為Zn<sup>+2</sup>離子的離子半徑較大，使得晶格膨脹而導致繞射角度往低角度偏移的現象。但無論是ZnSnO<sub>3</sub>，或是SnO<sub>2</sub>，都可能生同樣的結果，故仍無法由此區分所得薄膜的確切晶相。

由於ZnSnO<sub>3</sub>是鈦鐵礦(ilmenite structure, rhombohedral symmetry)結構[23]，圖3-5(a)；SnO<sub>2</sub>是金紅石(rutile structure, tetragonal

symmetry)結構，圖3-5(b)，我們轉而分析基板與此二晶相間的匹配關係，來嘗試了解到底 $ZnSnO_3$  (006)或者 $SnO_2$  (200)是如何成長在 $Al_2O_3$  (0001)基板上？

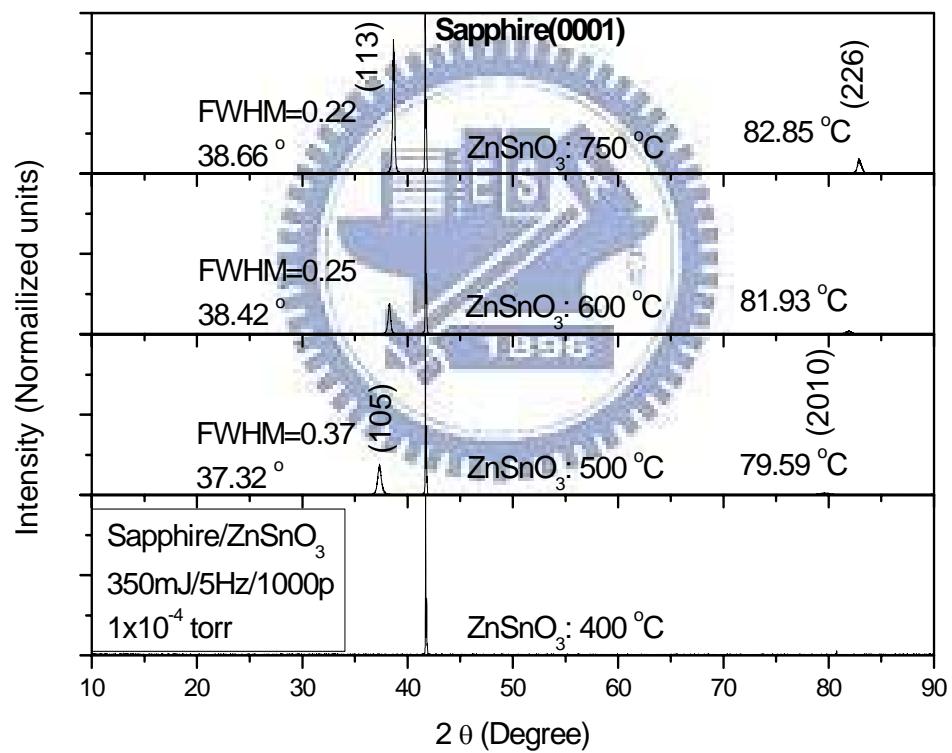


圖3-1 以脈衝雷射蒸鍍法，氧壓 $10^{-4}$ torr，不同溫度下在sapphire(0001)基板成長 $ZnSnO_3$ 薄膜的XRD圖。

Target composition Zn/(Zn+Sn) at. %	Film composition (RBS) Zn/(Zn+Sn) at. %	Film composition (EDX) Zn/(Zn+Sn) at. %
45	2	3
47.5	7	10
50	21	22
52.5	26	32
55	33	33

表 3-1 靶材與薄膜的成分。

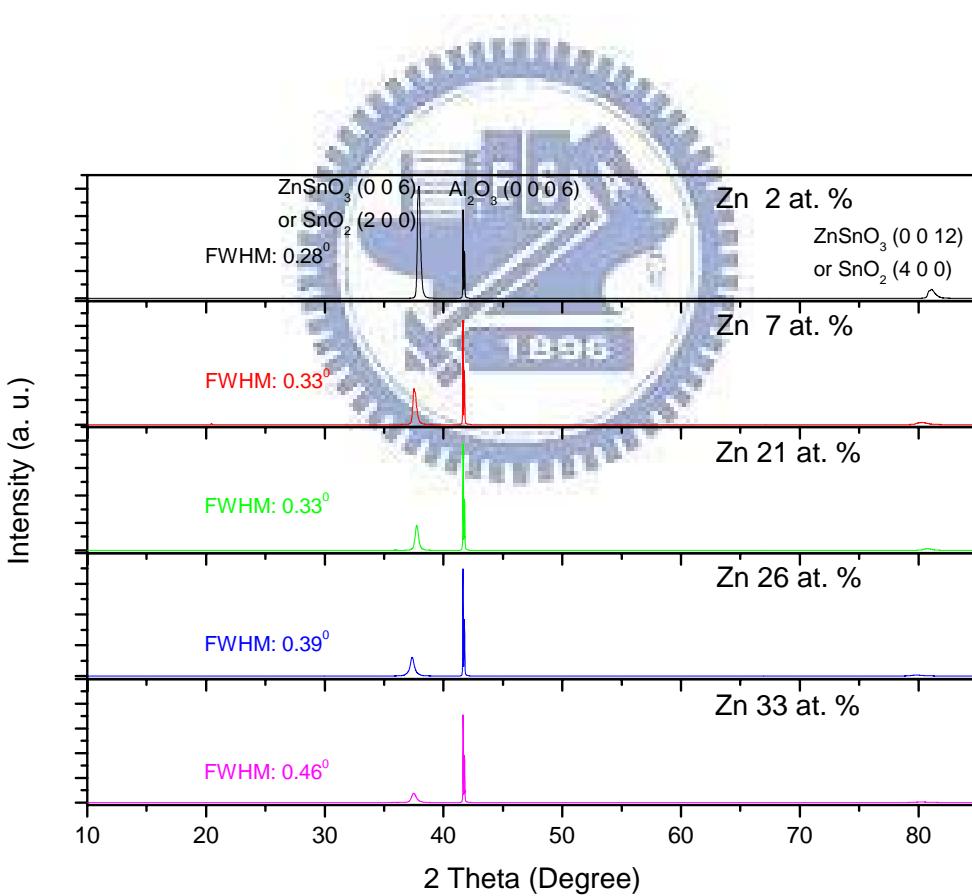
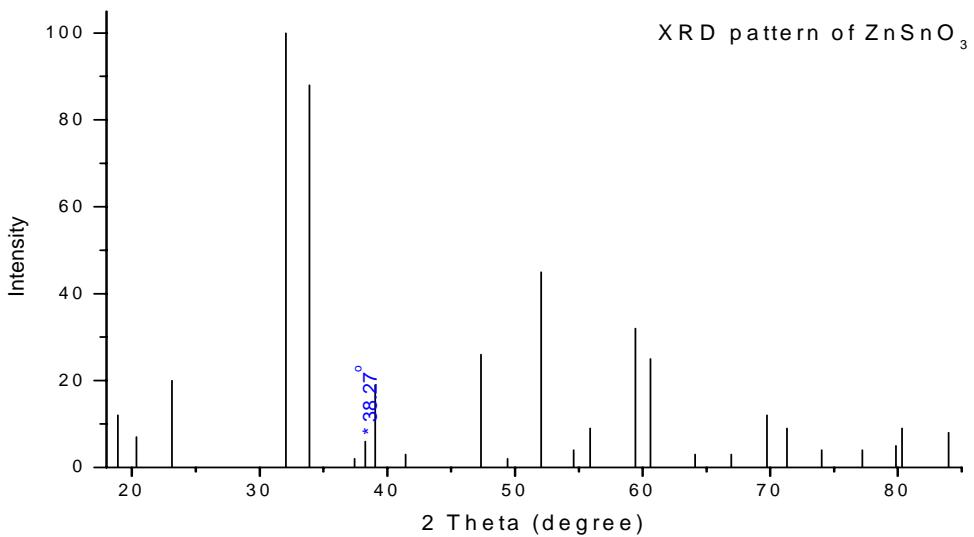


圖 3-2 直流磁控濺鍍法，不同成分的合金靶，在sapphire(0001)基板成長ZnSnO<sub>3</sub>薄膜的XRD圖。



$d$	$2\theta$	$I/I_{max}$	$h$	$k$	$l$	$d$	$2\theta$	$I/I_{max}$	$h$	$k$	$l$
4.69	18.8991	12	0	0	3	1.396	66.95039	3	2	0	8
4.36	20.3442	7	1	0	1	1.347	69.72943	12	1	1	9
3.84	23.13484	20	1	0	2	1.321	71.30838	9	2	2	0
2.79	32.04152	100	1	0	4	1.279	74.03126	4	3	0	6
2.64	33.91553	88	1	1	0	1.234	77.21575	4	2	1	8
2.4	37.42666	2	1	0	5	1.1998	79.8484	5	2	0	10
2.349	38.27048	6	0	0	6	1.1939	80.32312	9	3	1	4
2.303	39.06561	19	1	1	3	1.1513	83.95045	8	2	2	6
2.176	41.44722	3	2	0	2	1.0924	89.63809	11	3	0	9
1.918	47.33895	26	2	0	4	1.088	90.09951	4	4	0	4
1.842	49.41978	2	1	0	7	1.0547	93.78376	2	1	0	13
1.755	52.04785	45	1	1	6	1.0296	96.81125	2	3	1	8
1.679	54.59442	4	2	1	2	1.0096	99.40176	2	2	2	9
1.643	55.89404	9	1	0	8	1.006	99.88653	7	3	2	4
1.553	59.44695	32	2	1	4	0.9984	100.9297	7	4	1	0
1.526	60.6079	25	3	0	0	0.9831	103.1158	3	1	0	14
1.451	64.10127	3	3	0	3	0.9767	104.0667	2	4	1	3

Space group R-3;  $a=5.2835(4)$  Å,  $c=14.0913(4)$  Å.

FOM:  $F_{10}=22.19(0.013, 106)$ ,  $M_{20}=30.61$  [21,22].

圖 3-3  $\text{ZnSnO}_3$ 的XRD pattern [21]。

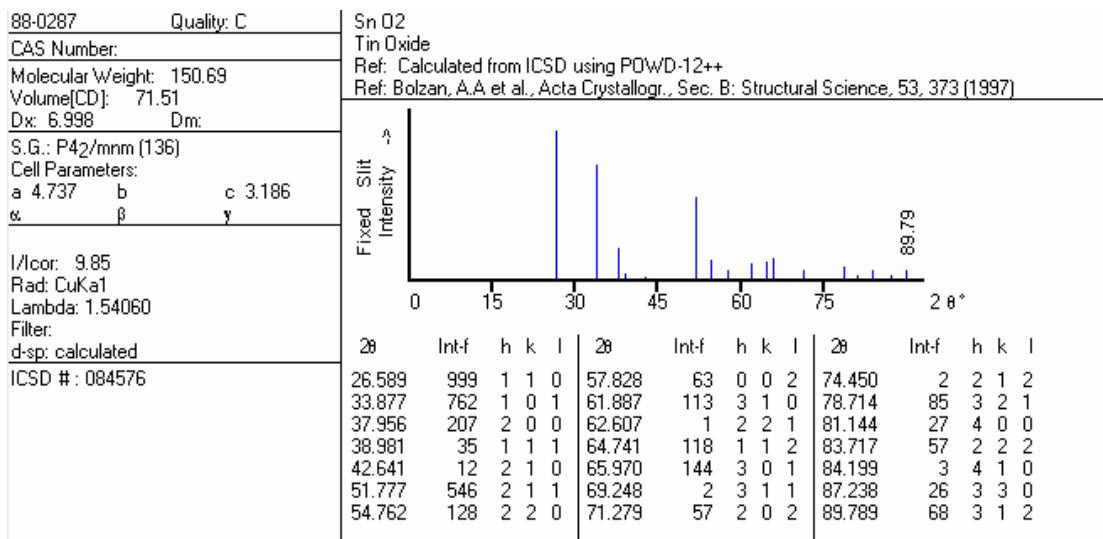
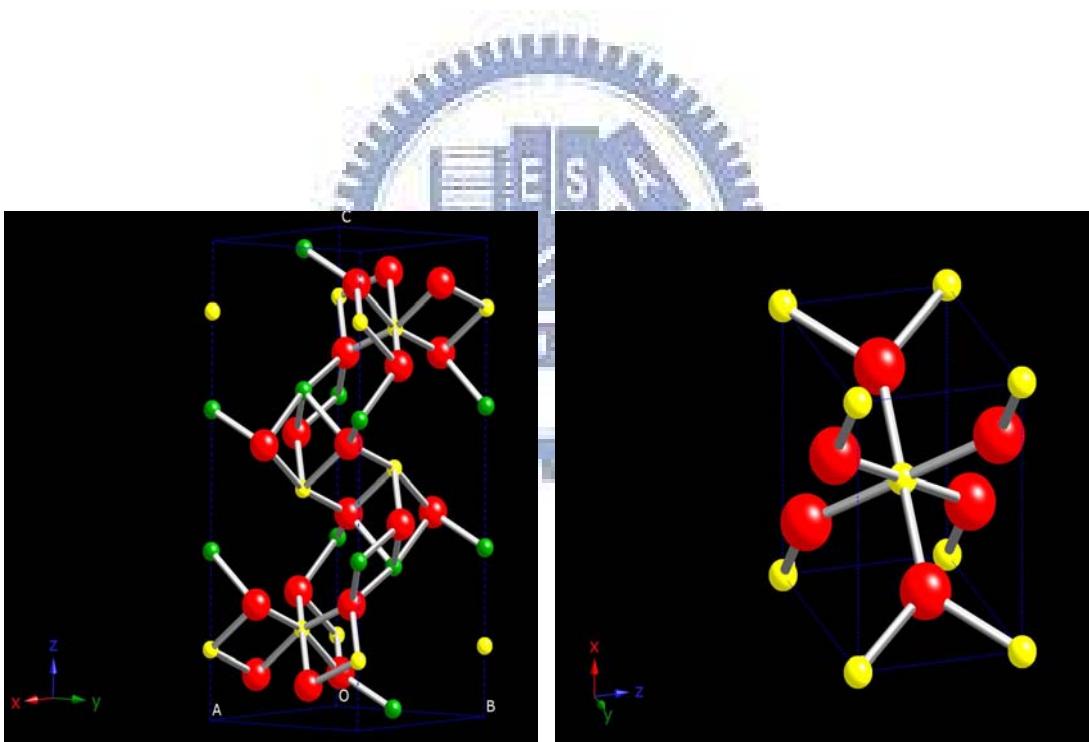


圖 3-4 SnO<sub>2</sub>的XRD pattern。



(a) 鈦鐵礦結構(ilmenite structure)

$a = b = 5.284\text{ \AA}$  ,  $c = 14.091\text{ \AA}$  ,  
 $\alpha = \beta = 90^\circ$   $\gamma = 120^\circ$  。

(b) 金紅石結構(rutile structure)

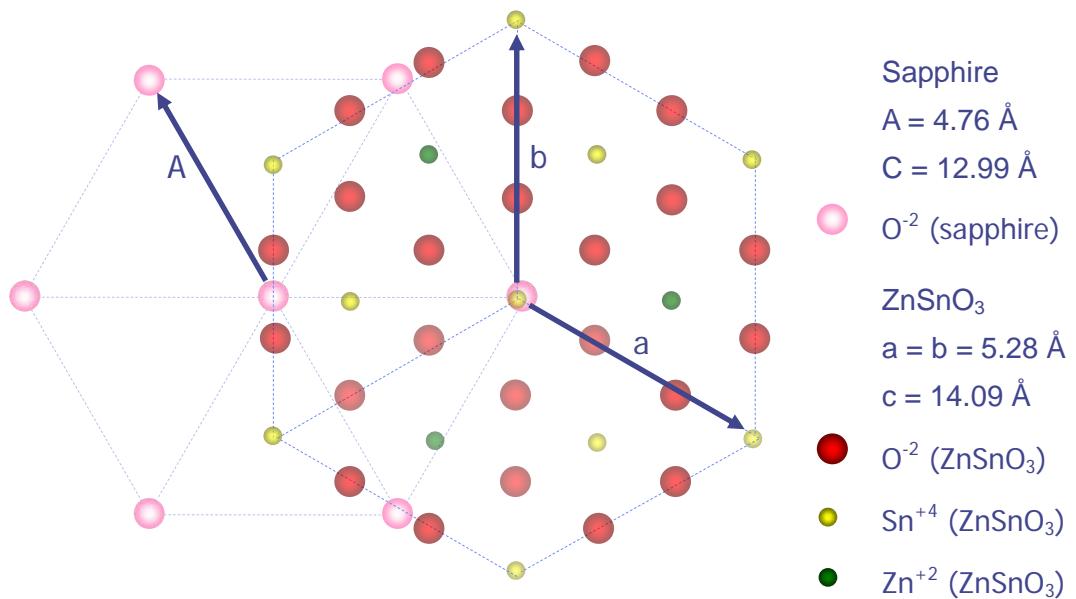
$a = b = 4.737\text{ \AA}$  ,  $c = 3.186\text{ \AA}$  ,  
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  。

圖 3-5 (a)ZnSnO<sub>3</sub>與(b)SnO<sub>2</sub>的晶體結構圖。

我們直觀的以晶格匹配程度來比較，假設ZnSnO<sub>3</sub>的c軸與Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的c軸同為垂直表面(out of plane)方向，ZnSnO<sub>3</sub>的a軸與Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的a軸夾了30°，如圖3-6(a)，晶格失配率(lattice missmatch)只有3.87%；另一方面SnO<sub>2</sub>的a軸與Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的c軸同為垂直表面方向，SnO<sub>2</sub>的b軸與Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的a軸平行，如圖3-6(b)，其晶格失配率只有0.48%。反之，若SnO<sub>2</sub>的c軸與Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的a軸平行，如圖3-6(c)，則晶格失配率將高達33.19%，由於晶格匹配的程度相當低，最後一種原子堆疊方式在正常情況下是比較不可能發生的。

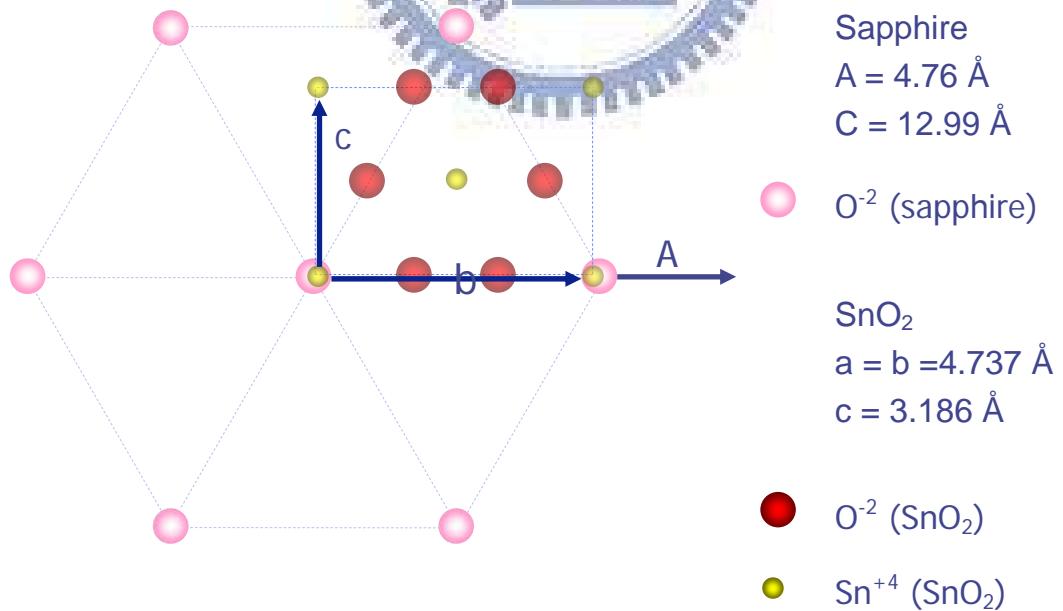
由於試片的θ-2θ scan只量測出ZnSnO<sub>3</sub>的(0 0 6)及(0 0 12)[或是SnO<sub>2</sub>的(2 0 0)或(4 0 0)]繞射峰，所以我們推測此金屬氧化物為單相且極具方向性的形式成長在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基板上。為了更進一步確認薄膜樣品的結構，我們利用了四環(four-circle) x-ray 繞射儀來進行三度空間的晶體方向量測。實驗時，我們在SnO<sub>2</sub>四方對稱(tetragonal symmetry)系統底下，偵測到SnO<sub>2</sub>(1 1 0),(1 0 1),(2 0 0),(2 1 1)，以及(3 0 1)繞射面的訊號；在同時，我們也用了ZnSnO<sub>3</sub>菱面對稱(rhombohedral symmetry)的系統來尋找ZnSnO<sub>3</sub>的其他繞射面的強度。但經過多次的嘗試在ZnSnO<sub>3</sub>菱面對稱系統底下，沒有發現其他晶面方向的訊號。由於在SnO<sub>2</sub>四方對稱系統下有較多的繞射晶面符合繞射條件，我們初步判定樣品的結構應為SnO<sub>2</sub>的rutile結構。此外，我們亦在SnO<sub>2</sub>(1 1 0)的繞射面，

進行了  $\phi$ -cone scan。因為  $\text{SnO}_2$  的  $[1\ 1\ 0]$  方向在  $(2\ 0\ 0)$  面上為二重對稱(2-fold symmetry)，故我們預期  $\phi$  scan 應該會呈現出 180 度的二重對稱。。。實驗的結果如圖 3-7 所示，為一三重成六重對稱。由於  $\text{ZnSnO}_3$  為菱面結構在 c-plane  $(0\ 0\ 6)$  方向上為三重對稱。因此，此一實驗結果顯示薄膜有可能是菱面結構的  $\text{ZnSnO}_3$  而非原先認為的  $\text{SnO}_2$  四方對稱。但是如前所述在  $\text{ZnSnO}_3$  的菱面對稱下並未偵測到其他繞射面的訊號。因此，我們認為  $\phi$  scan 的六重對稱(six-fold symmetry)結果可能是因為薄膜與基板原子間的堆疊方式為圖 3-6(c)所示之方式，而非如圖 3-6(b)所示。這種情況下 sapphire 之 a 軸與金屬氧化物膜（假設其為  $\text{SnO}_2$  tetragonal structure）的 b 軸夾角為 30 度。又因為 sapphire 基板 c-plane 為其最密堆積平面，所以有 3 個不同的最密堆積方向，因此氧化物膜有可能長出三種不同的晶區(crystalline domain)，如圖 3-8 所示。因此，在  $\phi$  scan 中，才會顯現出每隔 60 度就有一個繞射強度的六重對稱。事實上，其應為三組二重對稱的強度組合而成的結果。另外，我們可由多組繞射面的訊號來初步決定此晶體的晶格常數，所以對於不同 Zn 含量的樣品，其結果列於表 3-2。



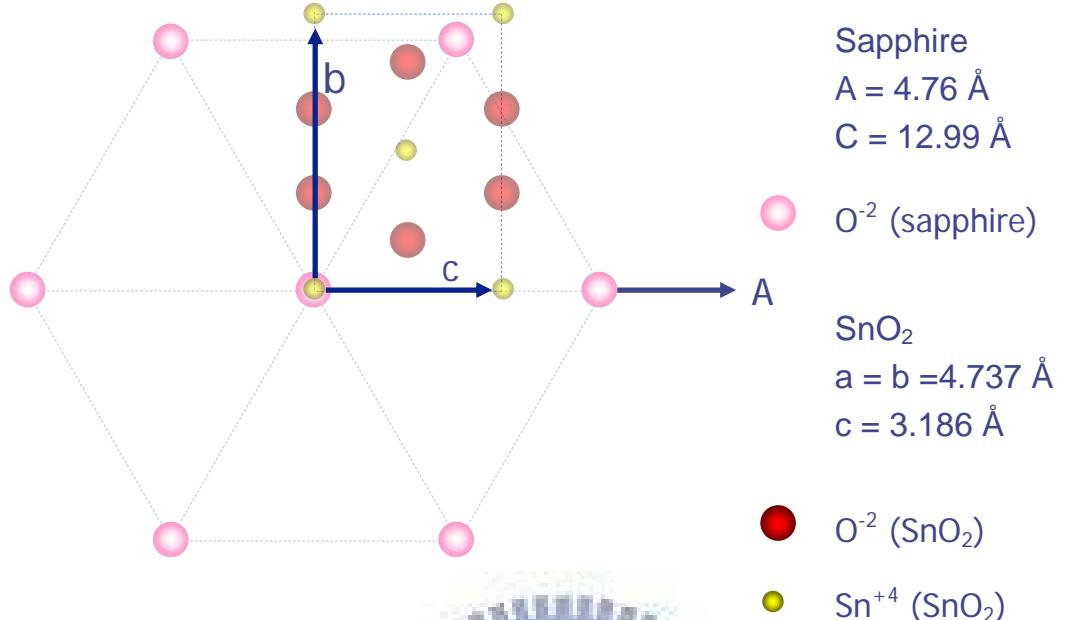
(a)  $\text{ZnSnO}_3$ (006)成長在sapphire(0001)上，

$\text{ZnSnO}_3$ 的A軸與sapphire的A軸夾了  $30^\circ$ 。



(b)  $\text{SnO}_2$ (200)成長在sapphire(0001)上，

$\text{SnO}_2$ 的B軸與sapphire的A軸平行。



(c)  $\text{SnO}_2(200)$ 成長在sapphire(0001)上，  
 $\text{SnO}_2$ 的C軸與sapphire的A軸平行。

圖 3-6 基板與氧化物薄膜間原子可能的堆疊方式。

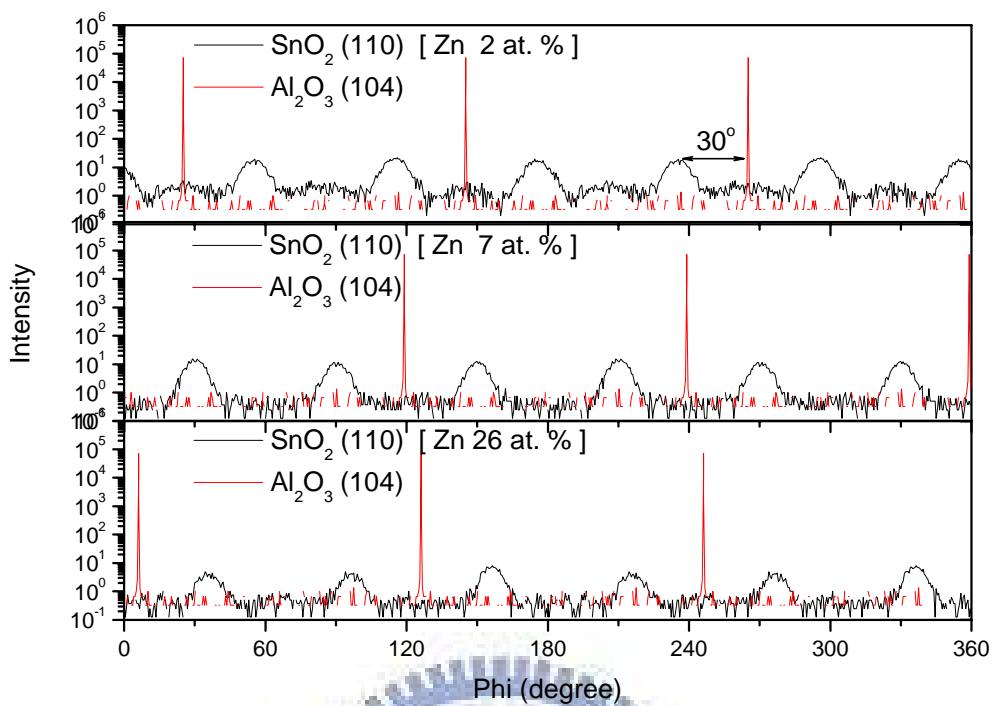


圖 3-7  $\text{SnO}_2(110)$  的 XRD  $\phi$  scan。

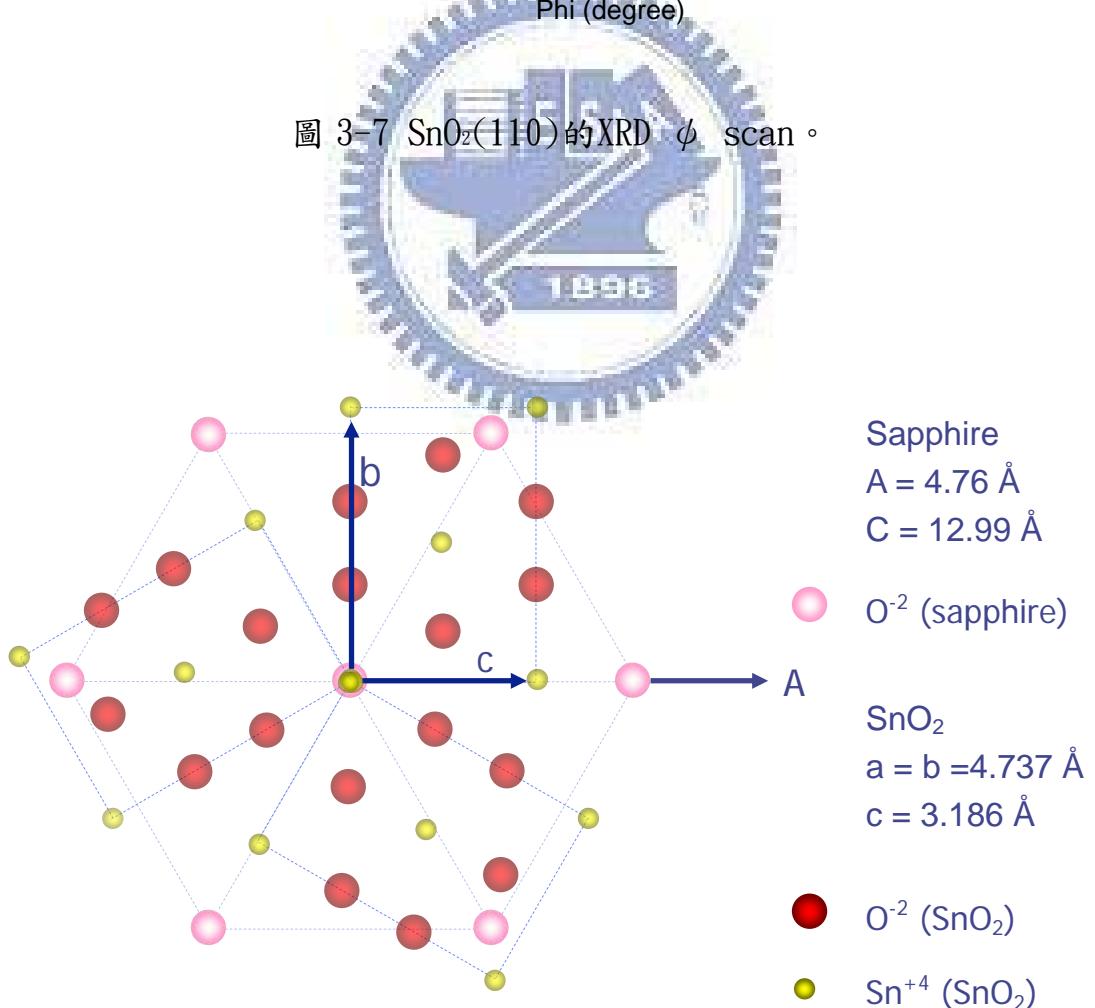


圖 3-8 實驗結果所推論的基板與薄膜原子堆疊方式。

<i>Pure SnO<sub>2</sub></i> <i>(theoretical)</i>	<i>Zn 2 at. %</i> <i>(fitting)</i>	<i>Zn 7 at. %</i> <i>(fitting)</i>	<i>Zn 26 at. %</i> <i>(fitting)</i>
<i>a</i> (Å) 4.737	4.74	4.76	4.77
<i>c</i> (Å) 3.186	3.17	3.18	3.15

表 3-2 晶格常數的理論與實驗值。

### 3-2 樣品的表面形貌

我們藉由 SEM 來觀察薄膜樣品的表面形貌，其晶粒的大小及分布如圖 3-9 (a)(b)(c)(d) 所示，其中 Zn 2 at. % 的樣品 [ 圖 3-9(a) ] 的晶粒最大，隨著 Zn 摻雜濃度升高，其晶粒明顯減小。

之後，我們再將樣品作縱向的截面分析，可以看到截面如圖 3-10 (a)(b)(c)(d)(e) 的層狀分布，最上層為 Pt，在實驗的前處理時鍍上去的，是為了避免樣品因為電荷的累積而受到破壞；第二層為 Zn:SnO<sub>2</sub>；最底層則是 sapphire 基板。其中我們對 Zn:SnO<sub>2</sub> layer 作厚度量測，發現隨著 Zn 摻雜量的增加，厚度分別為 249.5 nm、97.3 nm、95.7 nm、69.1 nm、68.5 nm。

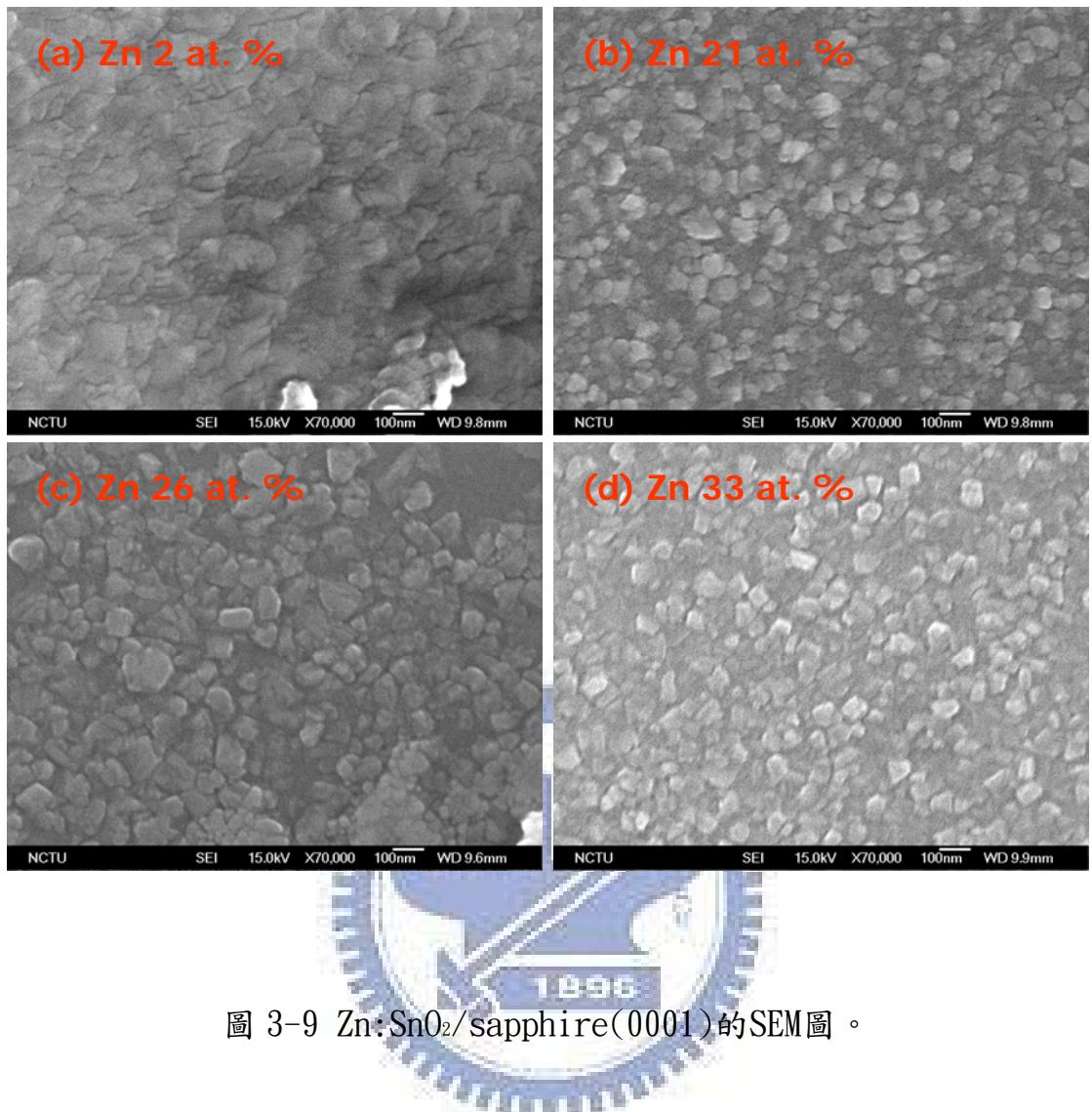


圖 3-9 Zn:SnO<sub>2</sub>/sapphire(0001)的SEM圖。

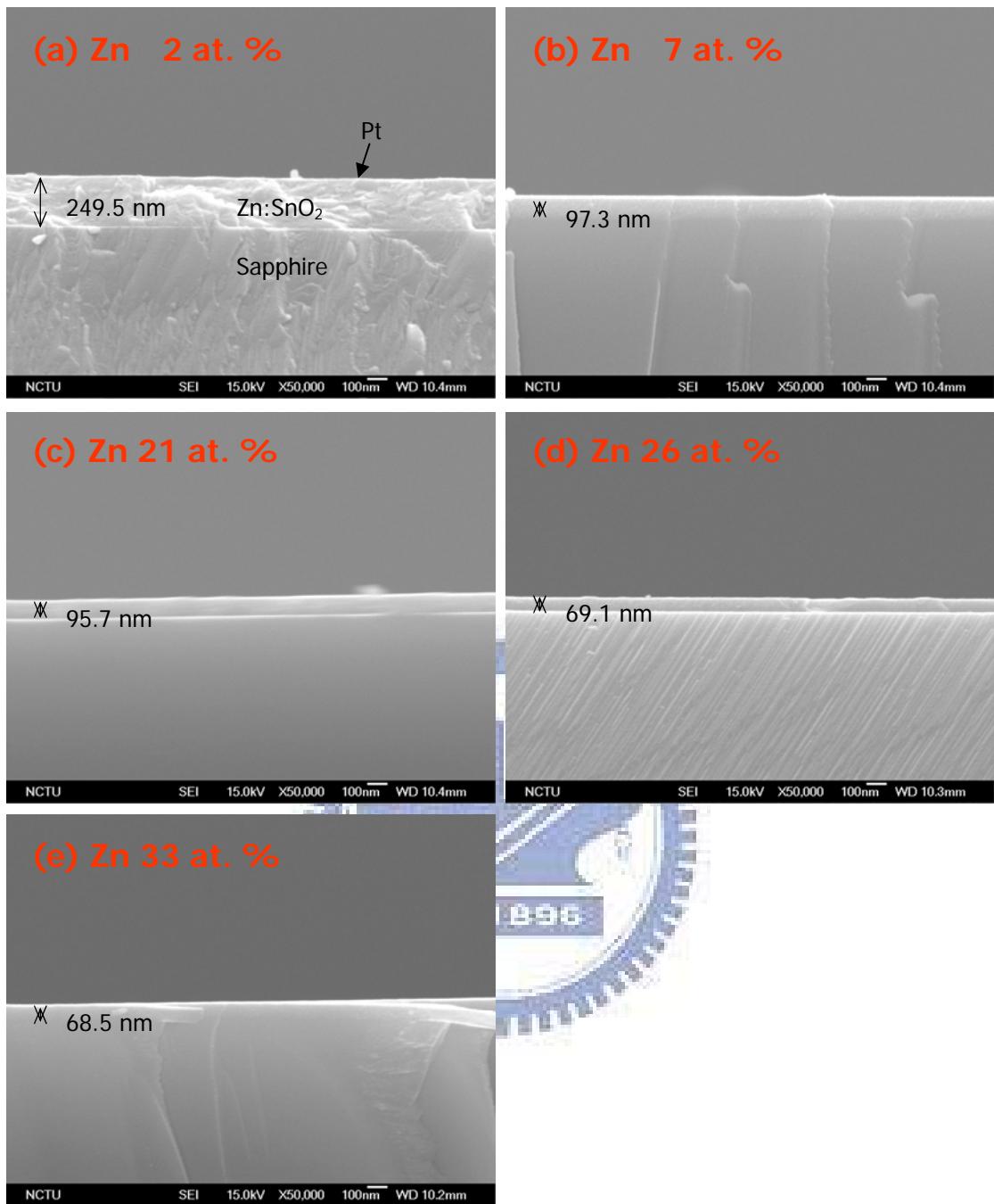


圖 3-10 Zn:SnO<sub>2</sub>/sapphire(0001)的剖面(cross-section)影像。

### 3-3 成分分析

由於所得薄膜的確切組成和晶相與靶材成份和預期形成的相差異  
甚大，我們進一步利用 RBS 來對樣品成份作進一步分析。背向散射  $\alpha$   
粒子的能量，係由待測靶材內被撞擊的特定原子的質量與這特定原子在  
待測靶材內的位置或深度所決定，因此，藉由分析背向散射  $\alpha$  粒子的  
能量，便可決定待測靶材內的元素種類、組成、與縱深分佈。

拉塞福背向散射分析技術具有如下卓越的優點：(一) 對主要元素  
(major element) 分析定量的準確度很高 ( $\pm 5\%$ )，而且定量時並不需  
藉助外來的標準樣品；(二) 偵測的元素幾乎涵蓋整個週期表；(三) 靶  
材料可為絕緣體 (insulator)，量測時不會有電荷累積 (charging) 現  
象發生；(四) 該分析係屬非破壞性分析。

圖 3-11 ~ 圖 3-15 為樣品的 RBS 之數據圖，藍線為量測的數據，  
綠線則是分析的結果。可得到以下五個樣品 Zn/(Zn+Sn) atomic% 分別  
為 2%、7%、21%、26% 及 33%。

從所有的 RBS 數據中，可以發現薄膜的成份並不是均勻的，且有一  
個普遍的現象，就是薄膜表面的 Zn 含量會比較多，反之靠近基板的部  
份 Zn 含量卻相當的少甚至幾乎沒有。由於樣品皆作過退火處理，因此  
這可能是在退火過程中由於 Zn 與 Sn 的自由能不同而導致 Zn 往表面擴  
散，或者 Sn 往基板方向擴散。

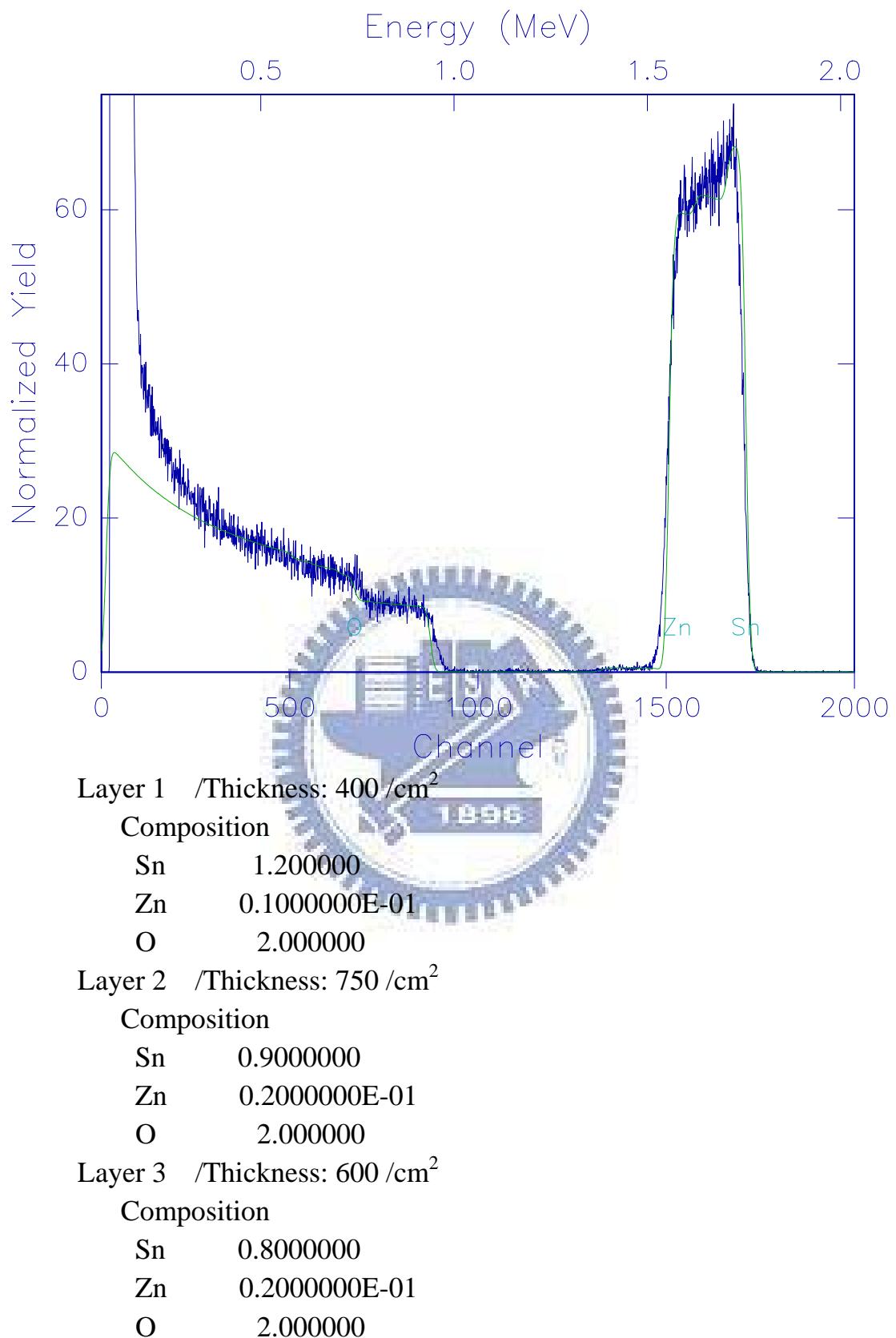


圖 3-11  $\text{Zn}_{0.9}\text{Sn}_{1.1}$  合金靶所成長出來的薄膜，薄膜的 Zn 含量為 2 at. %。

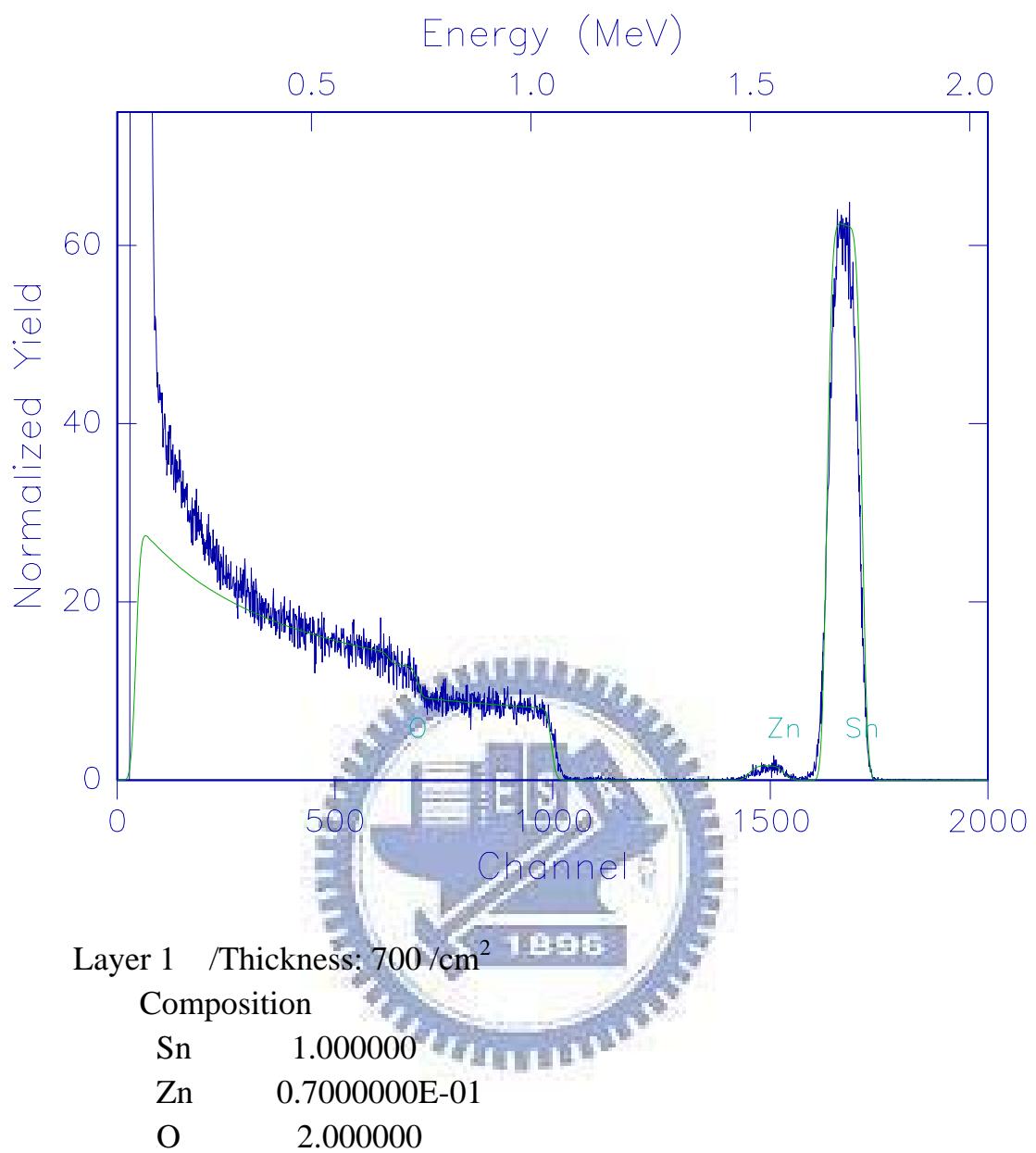


圖 3-12  $Zn_{0.95}Sn_{1.05}$  合金靶所成長出來的薄膜，薄膜的 Zn 含量為 7 at. %。

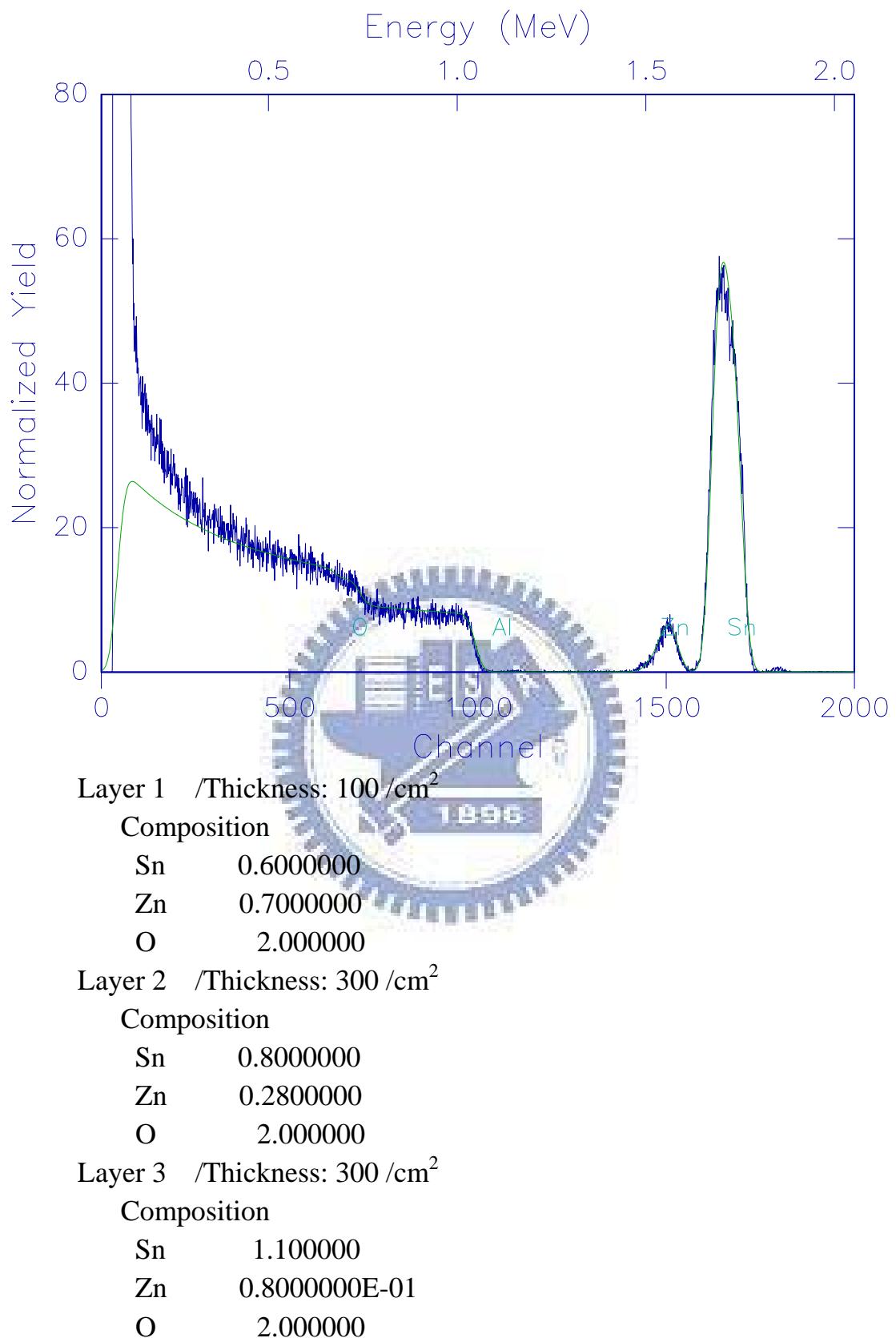


圖 3-13 ZnSn 合金靶所成長出來的薄膜，薄膜的 Zn 含量為 21 at. %。

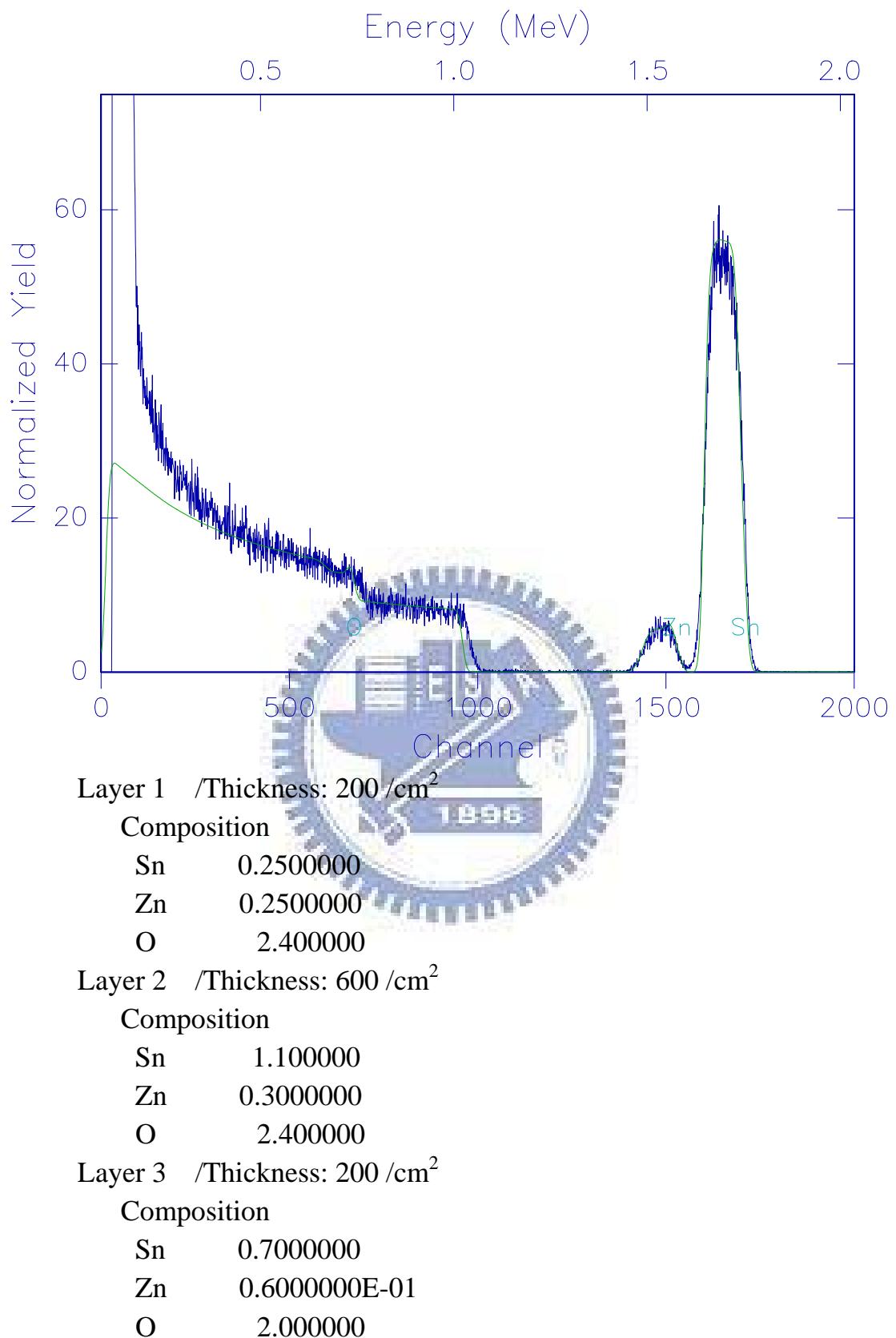


圖 3-14  $Zn_{1.05}Sn_{0.95}$  合金靶所成長出來的薄膜，薄膜的 Zn 含量為 26 at. %。

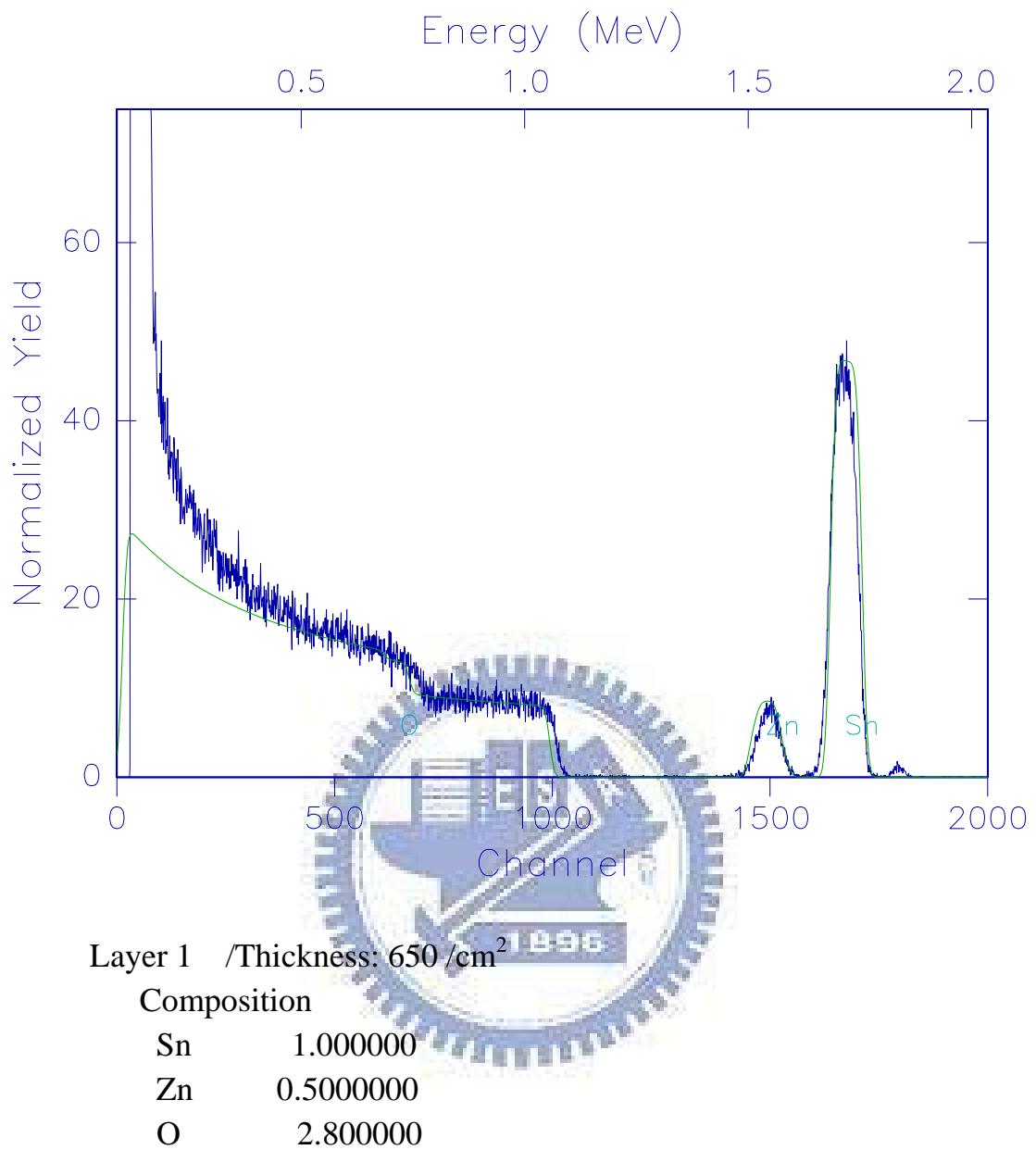


圖 3-15 Zn<sub>1.1</sub>Sn<sub>0.9</sub>合金靶所成長出來的薄膜，薄膜的Zn含量為 33 at. %。

### 3-4 電性分析

由於導電特性對透明導電氧化物而言，是最主要的物理特性之一，也是應用此一材料的決定性參數，故我們對前述的樣品作了一系列的電性量測，並試圖釐清製程條件、成份對材料電性的影響。表3-3為三種代表性TCO的性質，其中的遷移率，是不含摻雜物的單晶樣品所得到的數值[24]。一般薄膜樣品的結晶性比單晶要差，所以這些數值可說是遷移率的上限。實際的遷移率還要由載子在晶體內的散射來決定。



材料名稱	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SnO <sub>2</sub>	ZnO
晶體結構名	Bixbyite	Rutile	Wurtz
晶體結構圖			
導帶軌域	In <sup>+3</sup> 5s	Sn <sup>+4</sup> 5s	Zn4s-O2p之σ反鍵結
價帶軌域	O <sup>2-</sup> 2p	O <sup>2-</sup> 2p	Zn4s-O2p之σ鍵結（上部為O2p，底部為Zn4s）
能隙(eV)	3.5 - 4.0	3.8 - 4.0	3.3 - 3.6
施主能階來源	氧空孔或Sn摻雜物	氧空孔或晶格間固溶之Sn	氧空孔或晶格間固溶之Zn
摻雜物(Dopant)	Sn <sup>(+4)</sup>	Sb <sup>(+5)</sup>	Al <sup>(+3)</sup>
施主能階位置	$E_d = E_{d0} - a n_d^{1/3}$ (eV) $E_{d0}=0.093$ eV, $a=8.15 \times 10^{-8}$ eV·cm $n_d > 1.49 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 時，施主能階進入導帶，成為Degenerate半導體	導帶下 15-150 meV 導帶下 10-30 meV (Sb Doped)	導帶下 200 meV
遷移率(cm <sup>2</sup> /V·s)	103	18 - 31	28 - 120
載子濃度(cm <sup>-3</sup> )	$1.4 \times 10^{21}$	$2.7 \times 10^{20}$ - $1.2 \times 10^{21}$	$1.1 \times 10^{20}$ - $1.5 \times 10^{21}$
電阻率(Ω·cm)	$4.3 \times 10^{-5}$	$7.5 \times 10^{-5}$ - $7.5 \times 10^{-4}$	$1.9 \times 10^{-4}$ - $5.1 \times 10^{-4}$

表3-3 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SnO<sub>2</sub> 與ZnO 的性質[24]。

#### 3-4-1 電阻率、載子濃度和遷移率量測結果

我們藉著調變薄膜的成份，並且將樣品做退火(控氧)處理，以探討

材料的電阻率(resistivity)、載子濃度(carrier concentration)和遷移率(mobility)的變化。

圖3-16是不同成分的樣品在退火(控氧)前後所得到的電阻率、載子濃度和遷移率結果，所有的樣品皆為n型的TCO。其中電阻率及載子濃度的量測是以前述 van der Pauw 的方法進行，遷移率則是從電阻率及載子濃度計算出來。

退火(控氧)前的樣品，當Zn的含量最少時(2 at. %)，可得到最低的電阻率  $\rho = 3.73 \times 10^{-2} \Omega\text{-cm}$ 、最高的載子濃度  $n = 1.26 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、及最大的遷移率  $\mu = 13.3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$ 。當Zn摻雜量增加到 33 at. %，電阻率升高到  $4.03 \times 10^{-1} \Omega\text{-cm}$ ；載子濃度降至  $3.24 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。隨著薄膜Zn含量的提高，電阻率有提高的趨勢，相對的載子濃度則隨之遞減，遷移率則沒有特別的趨勢。

對於n型的金屬氧化物而言，載子來源主要為氧缺陷，摻雜的Zn<sup>+2</sup>離子取代了Sn<sup>+4</sup>離子，因此Zn<sup>+2</sup>離子對這材料而言扮演著受體(acceptor)的角色，因此相對的降低了n型載子的濃度，使得載子濃度隨著Zn含量的提高而遞減，而相對的提升了電阻率。遷移率主要跟樣品的結晶性有關，實際的遷移率還要由載子在晶體內的散射來決定，因此在我的樣品中看不出明顯的趨勢，不過平均遷移率大致上在  $10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$  上下。

在真空( $10^{-6}$  torr)下、溫度 300°C退火(控氧)，可以有效的增加薄

膜的氧缺陷，藉此提昇薄膜的載子濃度。從圖 3-16 可以看出在真空環境退火後薄膜的載子濃度明顯的增加，且在Zn含量較高的樣品中，載子濃度的變化相對的比較明顯。

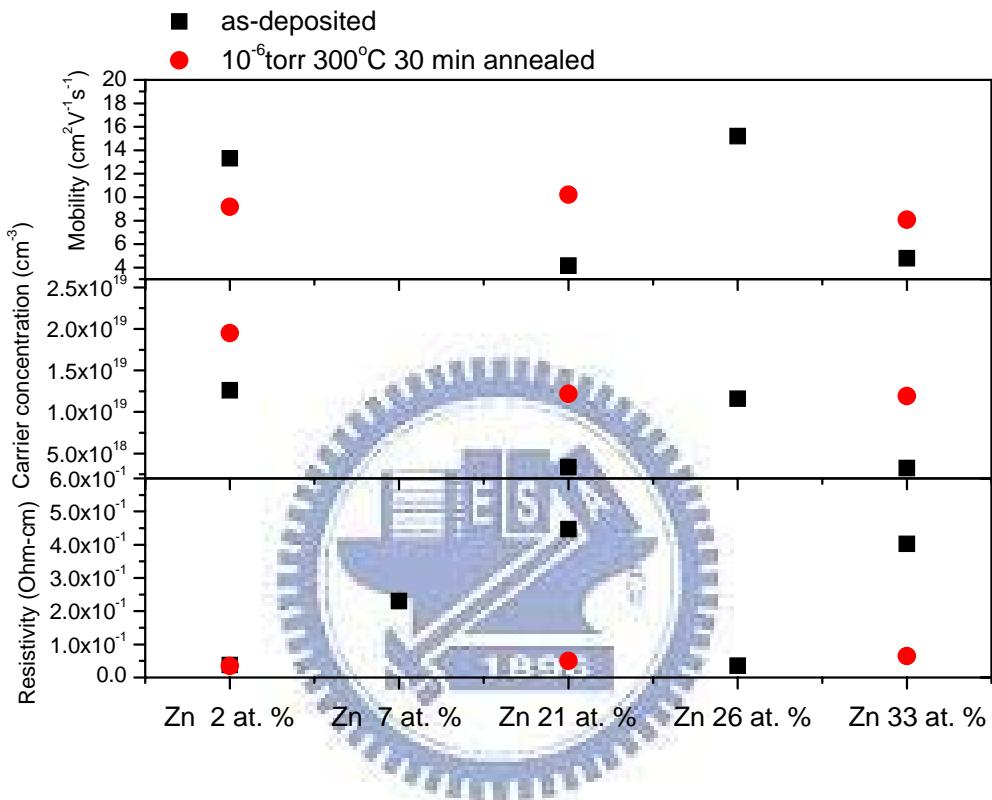


圖 3-16 樣品的電阻率、載子濃度和遷移率。

### 3-4-2 電阻-溫度(R-T)量測結果

對半導體材料而言，其電阻取自然對數和溫度的倒數作圖；結果會是成線性關係。主要原因是其載子濃度係受單一能隙主宰之故。為了測試我們所製備的 $\text{ZnO}-\text{SnO}_2$ 薄膜是否為一單純的半導體材料，我們一開始

先試著把R-T量測的結果，對電阻率取自然對數，然後和溫度的倒數作圖，但結果並非成線性關係。

不同載子濃度的薄膜，其導電率隨溫度的變化如圖3-17所示。隨著載子濃度的增加，導電率也上升，而活化能則降低。載子濃度很高時導電率變得幾乎與溫度無關，或是呈現與金屬相同的溫度傾向。載子濃度很高時，費米能階(Fermi level)進入導帶，成為所謂的Degenerate半導體，這時TCO會呈現金屬的性質。對照文獻[24]可發現，我們的薄膜非常接近Degenerate半導體。

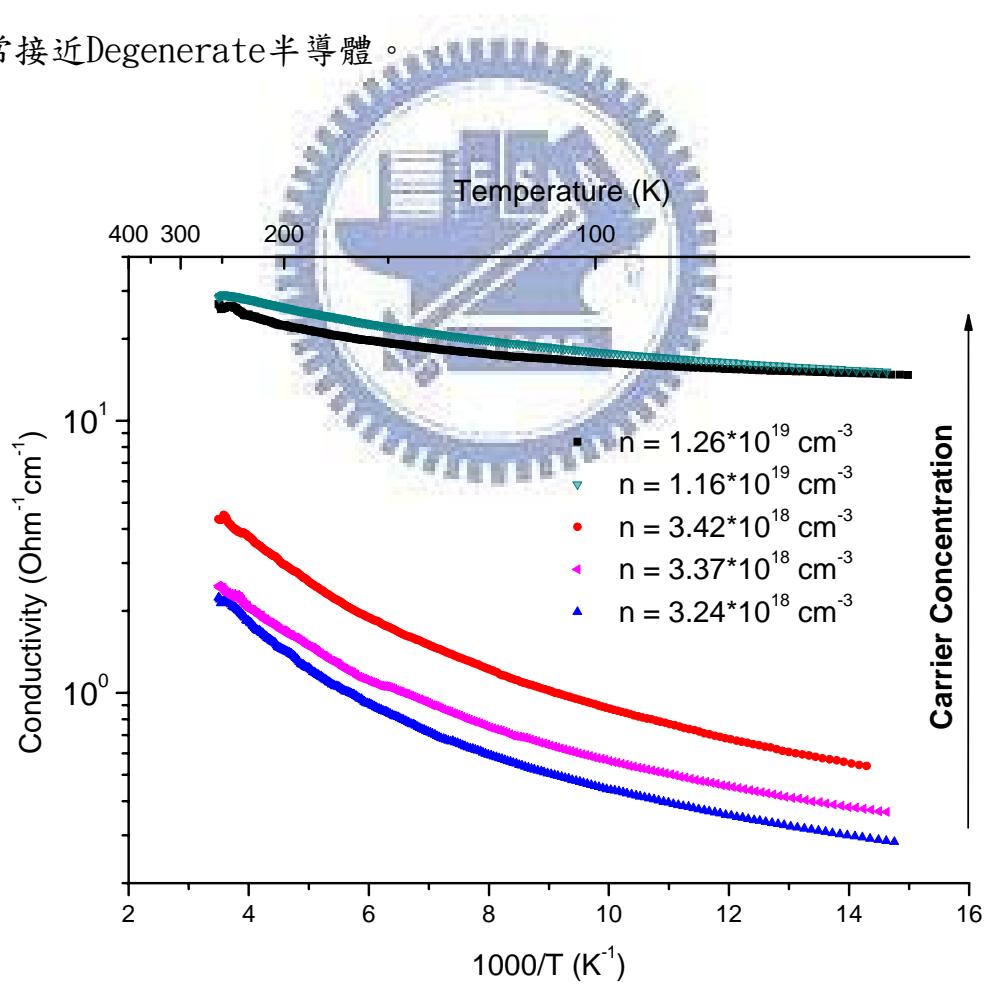


圖 3-17  $(\text{Sn}, \text{Zn})\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  薄膜導電率隨溫度的變化。

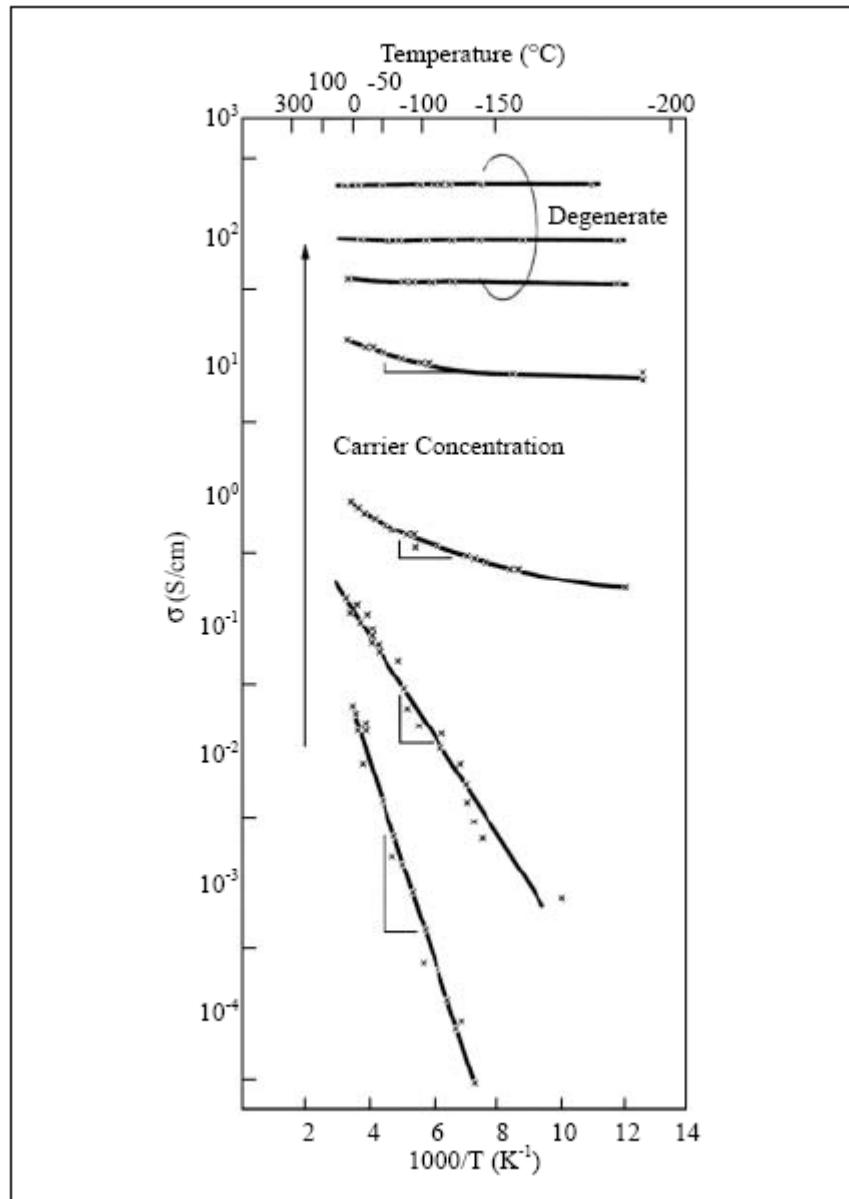


圖 3-18  $\text{SnO}_2$  薄膜導電率隨溫度的變化[24]。

### 3-5 穿透率量測

透明導電薄膜意指在可見光範圍內(波長 400nm~700nm)具有高透光率(80%以上)。當入射光的能量大於薄膜的能隙時，處於價帶的電子會因吸收光子能量而激發至導電帶，由於光子能量的吸收，穿透率會隨光子能量增加而急速下降，從這頻譜特徵得到能隙大小。

圖 3-19 為 Zn:SnO<sub>2</sub>成長在 sapphire(0001)上的薄膜透光率。可知在波長介於 350nm ~ 800nm 的範圍內，不同濃度的 Zn 的摻雜都不影響其透光性，薄膜的平均穿透率皆在 90% 以上。穿透率隨著波長而振盪，是由於光在薄膜內的多重反射(如圖 2-8 及方程式 2-7 所示)，而產生的干涉現象，膜厚愈厚其振盪頻率越高。

當波長低於 350nm 時，入射光開始被吸收，價帶的電子吸收光的能量激發至導帶，我們利用此觀念來計算樣品的能隙(optical band gap, E<sub>g</sub>)。樣品的吸收係數( $\alpha$ )符合前面所敘述的方程式(2-8)[20]。

由方程式(2-8)，我們將吸收係數( $\alpha$ )的平方對 photon energy 作圖，如圖 3-20，取吸收過程中的曲線斜率，將其外插至吸收係數( $\alpha$ )的平方為零的位置，最後在 photon energy 軸上所得到的值即為能隙。可得到 Zn 2 at.% 的樣品能隙為 4eV，隨著摻雜 Zn 的濃度增加，薄膜的能隙隨之變大，當 Zn 含量增加到 33 at.% 時，能隙增加到 4.17eV。

已知 SnO<sub>2</sub> 的能隙為 3.8eV~4.0eV[24]，而從我們的吸收光譜圖得到

$\text{SnO}_2/\text{sapphire}(0001)$  樣品的能隙從  $4.0\text{eV}(\text{Zn } 2\text{ at.}\%)$  變化到  $4.17\text{eV}(\text{Zn } 33\text{ at.}\%)$ ，雖然這項結果顯示在高度結晶態的 $\text{SnO}_2$ ，摻雜少量的Zn離子以取代Sn離子時，會使得 $\text{SnO}_2$  的band gap往更高能量移動，但由於文獻上對 $\text{SnO}_2$ 摻雜Zn並無系統性研究，而且以吸收光譜直接推定能隙亦非最直接的決定方式，因此我們認為此一現象有進一步釐清的必要。

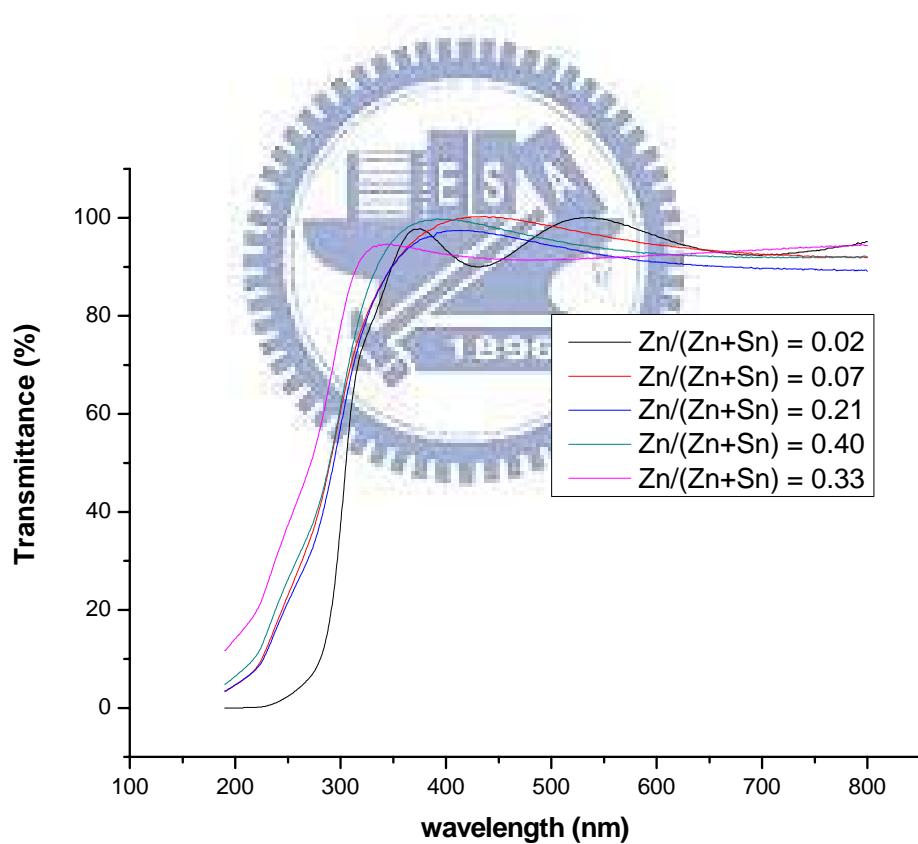


圖 3-19 薄膜的穿透光譜圖。

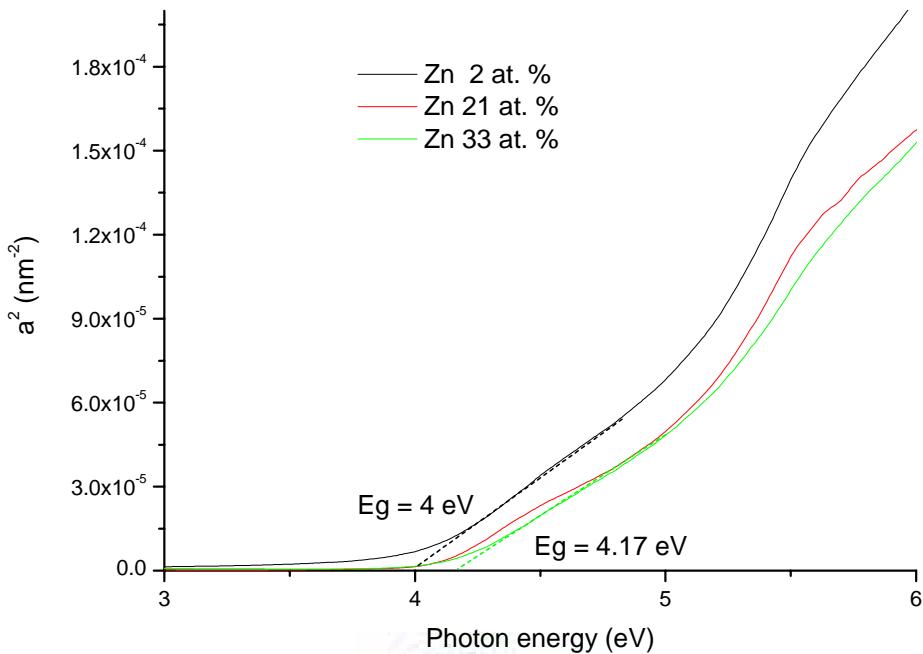


圖 3-20 薄膜的吸收光譜圖。

### 3-6 低溫光激螢光

因為  $\text{SnO}_2$  並不是直接能隙，因此很少有文獻報導  $\text{SnO}_2$  這類材料的發光特性。在 1980 年，Blattner et. al. 發表了  $\text{SnO}_2$  單晶的光激螢光光譜（圖 3-21），在 3.37 eV 及 3.28 eV 處有很強的 peak 出現，這兩個 peak 分別對應的是 band to acceptor 及 donor acceptor pair 所發出來的光。另外在 2.5 eV 可見光範圍處，可以看到一個 broad peak，但是他們對於這個可見光範圍的 peak 並沒有多做討論 [25]。

直到 2000 年之前都沒有任何文獻對於  $\text{SnO}_2$  在可見光範圍處的 broad

peak有相關的報導，Kim et al. 在2000年發表了SnO<sub>2</sub>薄膜成長在p-InSb(111)基板上的光激螢光光譜，為broad peak。其中只說明了peak是因為薄膜成長時的impurities所造成的晶格缺陷所發出來的光，也未明確指出此一broad peak的發光機制為何[26]。

2003 年Jeong et al. 特別針對SnO<sub>2</sub>薄膜可見光範圍的broad peak深入探討，並可由圖 3-22(a)(b)看出薄膜隨著成長溫度的升高，結晶性也跟著提昇，以及相對應的光激螢光光譜。從光激螢光光譜可以看到3.33eV及 3.38eV 處的I<sub>1</sub>及I<sub>2</sub> peak，跟 1980 年Blattner et. al. 所發表的band to acceptor及donor acceptor pair peak類似，而他們也在可見光波長範圍有明顯的broad peak。隨著薄膜成長溫度的提高，薄膜的結晶性變好，I<sub>1</sub>及I<sub>2</sub> peak漸漸消失；broad peak則一分為二，分別是3.1eV的D<sub>1</sub>及 2.4eV的D<sub>2</sub> peak。為了驗證D<sub>1</sub>及D<sub>2</sub> peak的發光機制，他們以成長溫度 475°C的樣品，改以更低氧壓的成長方式再成長一片樣品，發現在低氧壓下成長的樣品D<sub>2</sub> peak明顯增加[圖 3-23(a)]，由此可知D<sub>2</sub> peak的發光跟薄膜的氧缺陷有相當大的關係；且他們在O<sub>2</sub>環境下退火處理後的樣品，其D<sub>2</sub> peak明顯降低[圖 3-23(b)]；另外可以發現D<sub>1</sub> peak並不隨著氧缺陷的增加或減少而有任何改變，由此推論D<sub>1</sub> peak跟structural defects有關[27]。

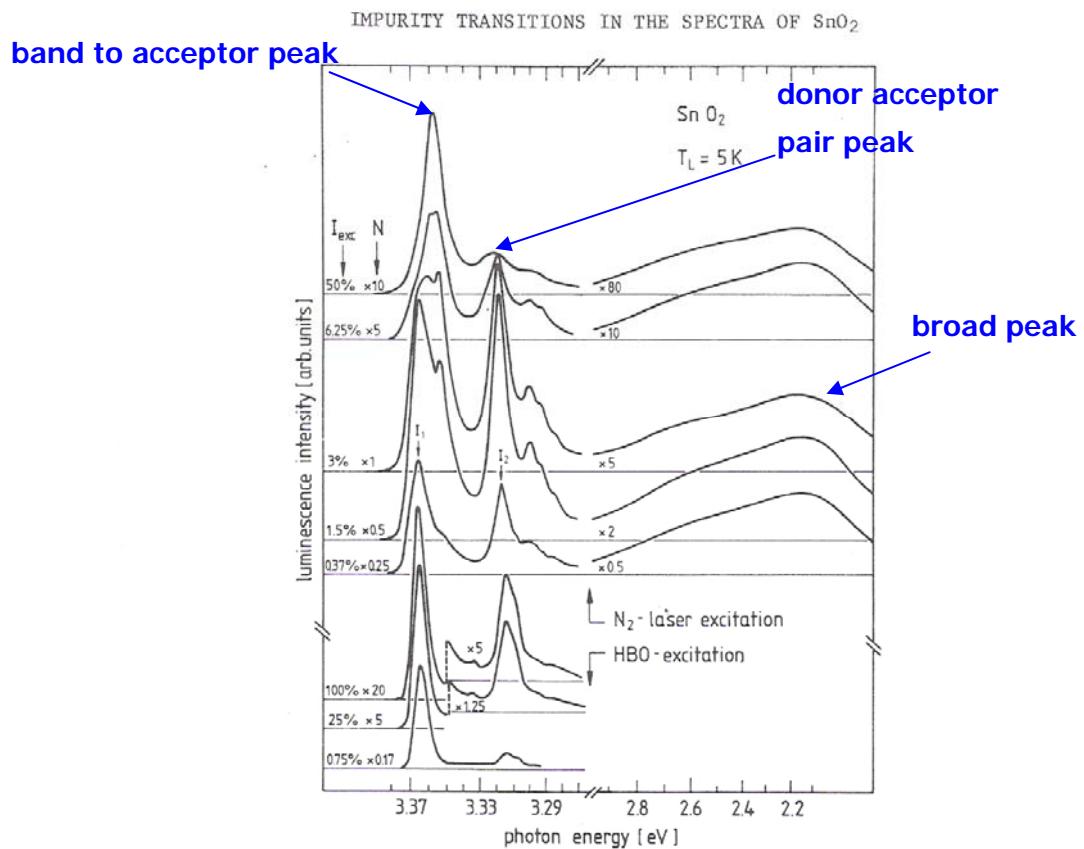


圖 3-21  $\text{SnO}_2$ 單晶的低溫光激螢光光譜[27]。

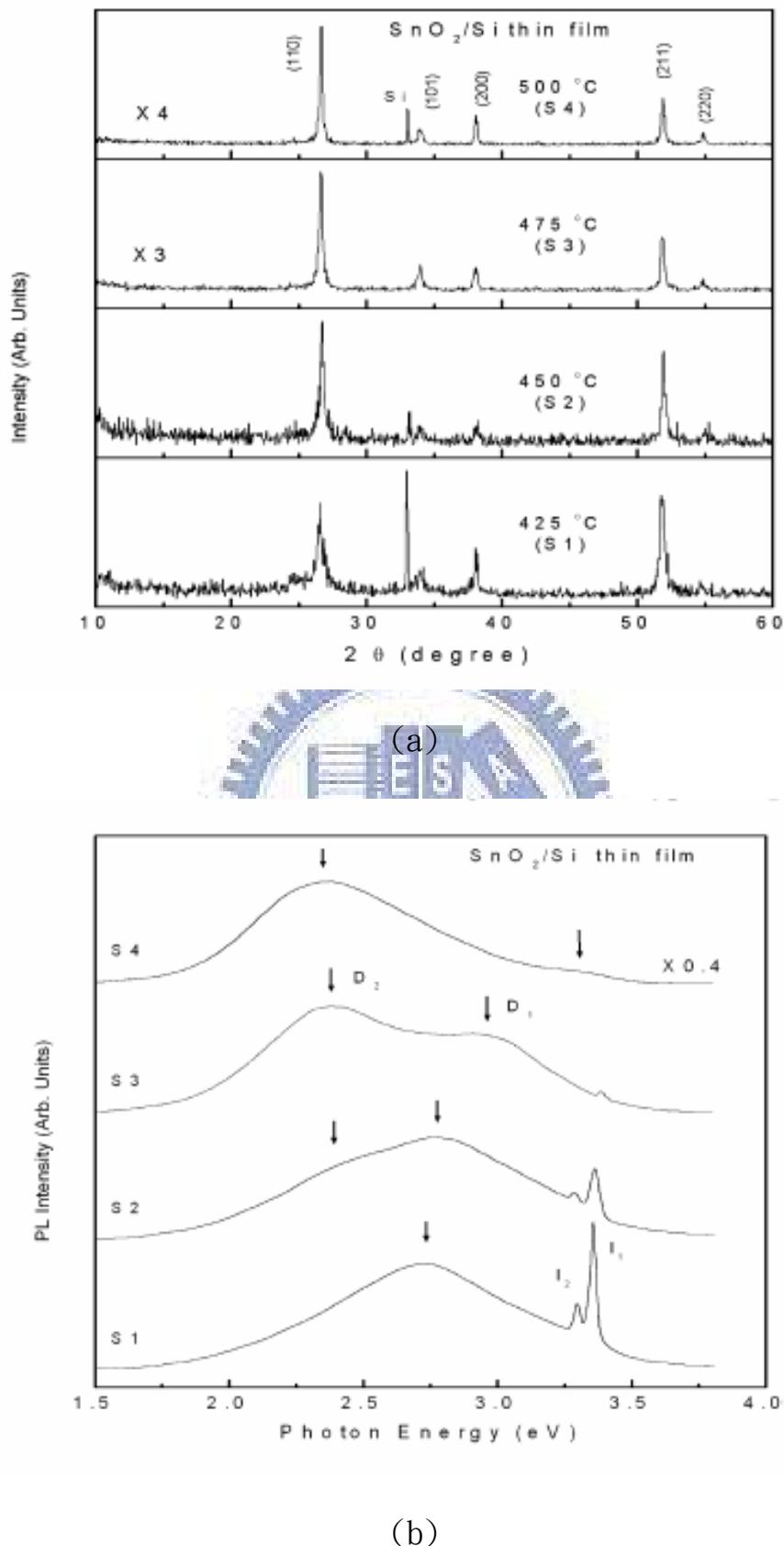


圖 3-22  $\text{SnO}_2/\text{Si}$  薄膜在不同成長溫度下的(a)XRD，及(b)PL。[28]

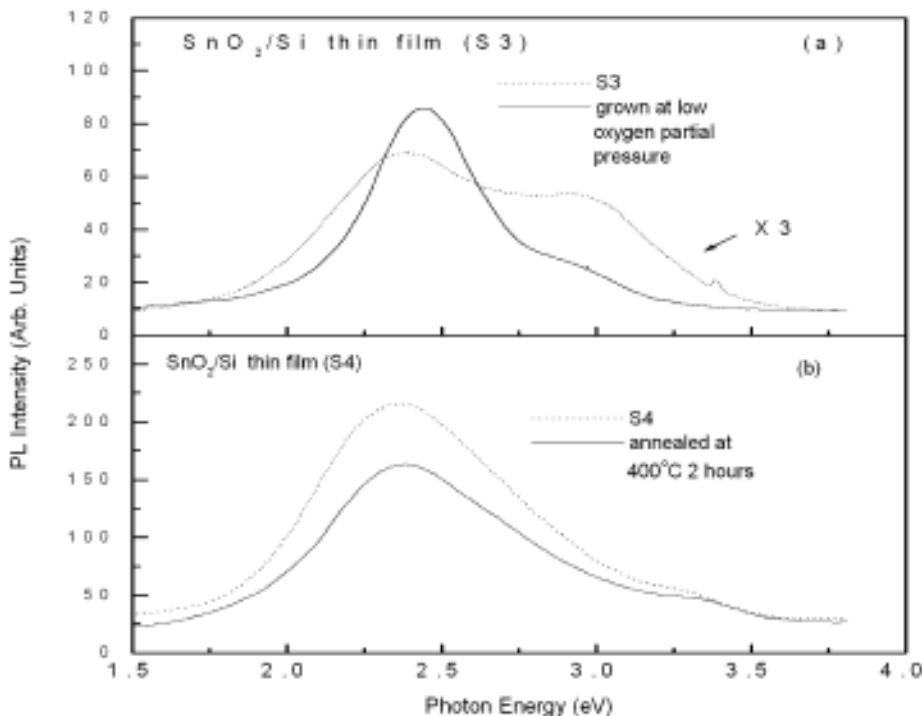


圖 3-23  $\text{SnO}_2/\text{Si}$  薄膜(a)在更低氧壓下成長，及(b)在 $\text{O}_2$ 環境下  $400^\circ\text{C}$ 退火兩小時的光激螢光光譜。[28]

我們以直流磁控濺鍍法成長在 sapphire(0001)基板上的 $(\text{Sn}, \text{Zn})\text{O}_2$ 薄膜，低溫光激螢光光譜如圖 3-24，同樣的在可見光範圍 2.6eV 及 2.9eV 處有 broad peak。薄膜成長的靶材成份不同，但成長的條件皆相同，基板的溫度大約是  $600^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$  之間。從光譜圖看來，peak 的位置並無明顯的變化，但隨著載子濃度的增加，2.6eV 處的 peak 強度有明顯的增加，又已知這類材料的載子主要來源為氧缺陷，顯示此 peak 是由養缺陷所造成。因此我將光激螢光的 peak 強度對載子濃度做圖，如圖 3-25，可明顯看出有線性相依的關係。

相較於Jeong et al. 於 2003 年發表的SnO<sub>2</sub>/Si由氧缺陷所造成的 broad peak為 2.4eV，我們的薄膜樣品則為 2.6eV，因此我初步推測是由於摻雜了Zn，使得氧缺陷的能階提高了。2.6eV所放出來的光為可見光範圍的藍綠光。此外，在 2.9eV處的peak在不同的樣品中，並無明顯的強度變化，由此我也推測其為類似Jeong et al. 的SnO<sub>2</sub>/Si 薄膜在 3.1eV處所發的光，為structural defects所造成。

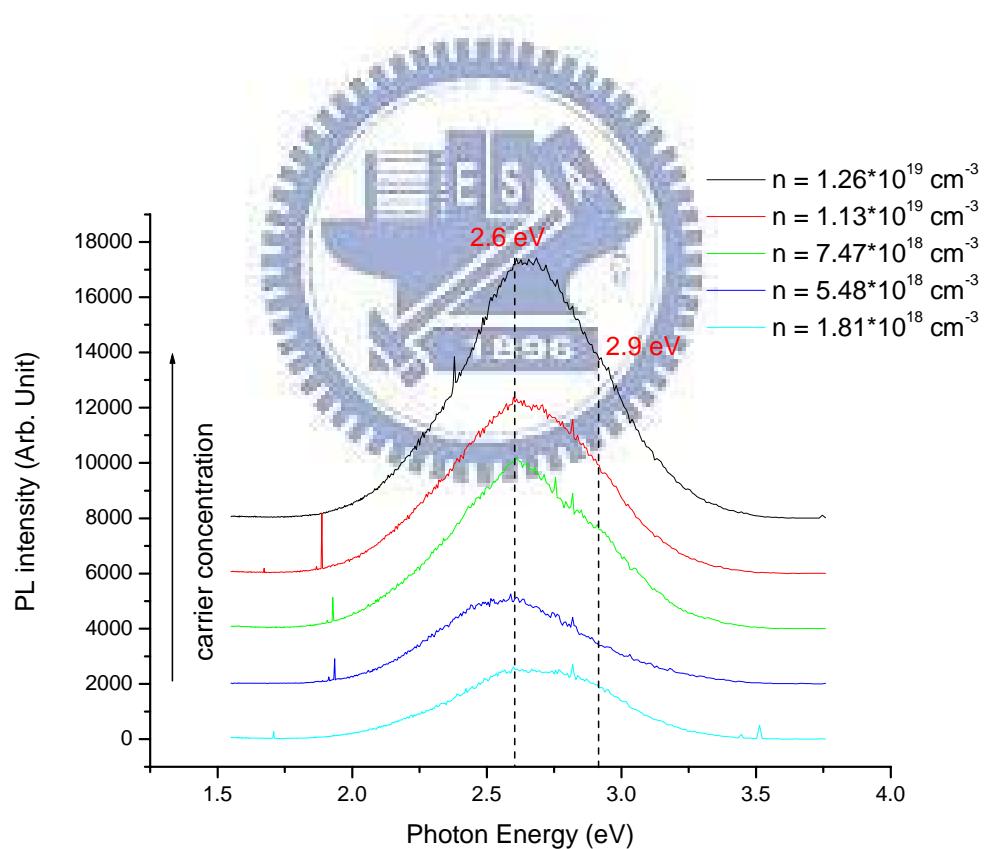


圖 3-24 (Sn, Zn)O<sub>2</sub>/sapphire(0001)薄膜的低溫光激螢光光譜。

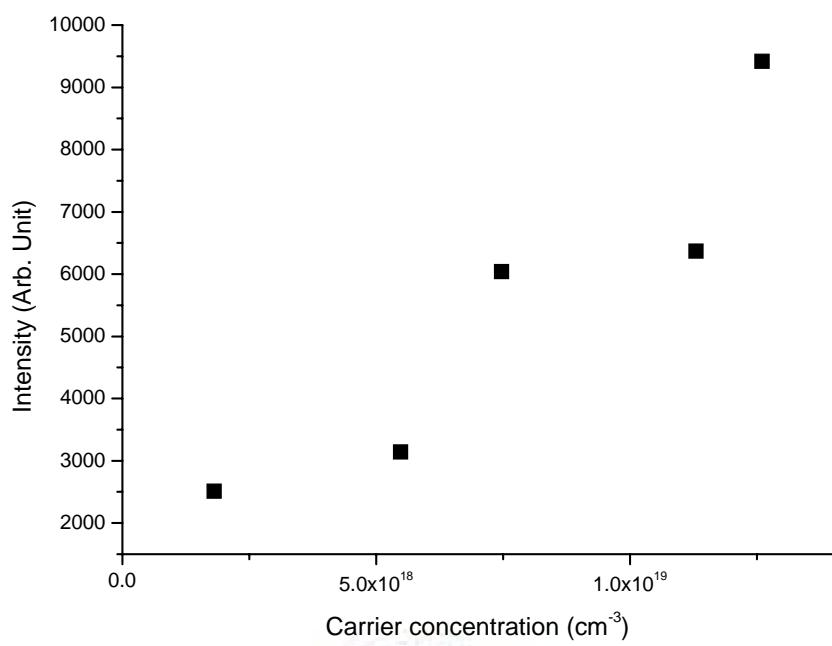


圖 3-25 光激螢光的強度對載仔濃度做圖。



## 第四章 總結

我們嘗試利用不同成分的合金靶，以反應性直流磁控濺鍍法，在 sapphire(0 0 0 1)基板上成長ZnO-SnO<sub>2</sub>系列薄膜。各個靶材的成分不同，但成長條件皆相同。成長出來的薄膜成份與靶材的成分差異甚大，但截至目前我們仍懷疑成分分析的準確性。

薄膜的XRD  $\theta$ - $2\theta$  的繞射值接近ZnSnO<sub>3</sub>的(0 0 6)及(0 0 12)[或是 SnO<sub>2</sub>的(2 0 0)或(4 0 0)]繞射面強度，所以我們推測此金屬氧化物為單晶(single crystal)的型式成長在sapphire(0 0 0 1)基板上。經由薄膜的結構分析，我們可以初步斷定薄膜為SnO<sub>2</sub>的rutile structure。

此外，由RBS成分分析的數據可以觀察到，薄膜的成分並非均勻的，在靠近表層的部份，Zn的含量較高；靠近基板的部份，Sn含量較高。推測是在薄膜退火的過程中，Zn離子與Sn離子的自由能不同，而導致Zn往表面擴散，Sn往基板方向擴散。

當薄膜的Zn摻雜量最少時(2 at. %)，可得到最低的電阻率  $\rho = 3.73 \times 10^{-2} \Omega \text{-cm}$ 、最高的載仔濃度  $n = 1.26 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、及最大的遷移率  $\mu = 13.3 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{S}^{-1}$ 。當Zn摻雜量增加到33 at. %，電阻率升高到  $4.03 \times 10^{-1} \Omega \text{-cm}$ 、；載子濃度降至  $3.24 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。隨著薄膜Zn含量的提高，電阻率有提高的趨勢，相對的載仔濃度會降低。並且在真空( $10^{-6}$  torr)下、溫度  $300^\circ\text{C}$

退火(控氧)，可以有效的增加薄膜的載仔濃度。

從穿透光譜圖我們可以得知薄膜的透光率平均都在90%以上，是為透光性非常良好的材料。另外從吸收光譜圖可得到材料的band gap在Zn含量為2 at.%時為4.0eV，Zn的摻雜會使得樣品的band gap增大。

低溫光激螢光的量測可發現薄膜在可見光範圍有broad peak，在2.6eV處的peak強度隨著載仔濃度的增加而變強，將光激螢光的peak強度對載仔濃度做圖，可明顯看出有線性相依的關係，因此我們斷定這個peak是由氧缺陷所主宰。且2.6eV相較於Jeong et al. 於2003年發表的SnO<sub>2</sub>/Si由氧缺陷所造成的broad peak為2.4eV，是因為Zn的摻雜使得氧缺陷的能階提高了。2.6eV所放出來的光為可見光範圍的藍綠光。

## 參考文獻

- [1] H. J. J. van Boort, and R. Groth, Philips Tech. Rev. (1968), 29 17.
- [2] A. L. Dawar, J. C. Joshi, and J. Mater. Sci. (1984), 19 1.
- [3] K. L. Chopra, S. Major, and D. K. Pandya, Thin Solid Films (1983), 1021.
- [4] H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain, and C. Jagadish, Semiconducting Transparent Thin Films (1995) (Philadelphia, PA: Institute of Physics Publishing).
- [5] T. Minami, MRS Bull. (2000), 25 38.
- [6] A. J. Freeman, K. R. Poeppelmeier, T. O. Mason, R. P. H. Chang, and T.J. Marks, MRS Bull. (2000), 25 45.
- [7] R. G. Gordon, MRS Bull. (2000), 25 52.
- [8] T. J. Coutts, D. L. Young, and X. Li, MRS Bull. (2000), 25 58.
- [9] T. Minami, H. Nanto, and S. Takata, Appl. Phys. Lett. (1982), 41 958.
- [10]T. Minami , H. Nanto, and S. Takata, Japan. J. Appl. Phys. (1984), 23 L280.
- [11]A. J. Freeman, K. R. Poeppelmeier, T. O.Mason, R. P. H. Chang, and T. J. Marks, MRS Bulletin, August 2000.
- [12]K. L. Chopra, S. Major, and D. K. Pandya, Thin Solid Films (1983),

1021.

[13]S. Major, S. Kumar, M. Bhatnanger, and K. L. Chopra, *Appl. Phys. Lett.* (1986), 49 394.

[14]T. Minami, H. Sato, H. Nanto, and S. Takata, *Thin Solid Films* (1989), 176 277.

[15]Z. C. Jin, I. Hamberg, and C. G. Granqvist, *J. Appl. Phys.* (1988), 64 5117.

[16]J. Hu, and R. G. Gordon, *J. Appl. Phys.* (1992), 71 880.

[17]R. J. Cava, J. M. Phillips, J. Kwo, G. A. Thomas, R. B. van Dover, S. A. Carter, J. Krajewski, W. F. Peck, Jr., J. H. Marshall, and D. H. Rapkine, *Appl. Phys. Lett.* (1994), 64 2071.

[18]<http://acclab.nstdc.nthu.edu.tw/701ECA12-17B6-48EC-956E-B7625CD1DF50/RBS.html>

[19]<http://www.eeel.nist.gov/812/intr.htm>

[20]J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors* (Dover publish).

[21]C. C. Yu, A Thesis Submitted to Department of Electrophysics  
College of Science National Chiao Tung Universityin Partial  
Fulfillment of the Requirementsfor the Degree of Master (2006).

[22]D. Kovacheva\*, and K. Petrov, *Solid State Ionics* (1998), 109 327-332.

- [23]N. C. Wilson, J. Muscat, D. Mkhonto, P. E. Nguope, and N. M. Harrison,  
Physical Review B (2005), 71 075202.
- [24]楊明輝, 工業材料雜誌, 179 期 (2001).
- [25]G. Blattner, C. Klingshirn, Solid State Commun. 33 (1980) 341.
- [26]T. W. Kim et al. J. Appl.Phys. 88 (6) (2000) 15.
- [27]J. Jeong et al. Solid State Commun. 127 (2003) 595 – 597.

