

國立交通大學

材料科學與工程研究所

博士論文

使用緩衝層成長磊晶氧化鋅於單晶基板
上之研究



**The Study of Epitaxial Growth of ZnO
on Single-Crystal Substrates Using
Buffer Layer**

研究生：林智偉

指導教授：張立博士

中華民國九十六年十一月

使用緩衝層成長磊晶氧化鋅於單晶基板上之研究

**The Study of Epitaxial Growth of ZnO on Single-Crystal
Substrates Using Buffer Layer**

研 究 生：林智偉

Student : Chih-Wei Lin

指 導 教 授：張 立

Advisor : Li Chang

國立交通大學

材料科學與工程研究所



Submitted to Department of Materials Science and Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Doctor of Philosophy

in

Materials Science and Engineering

September 2007

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中 華 民 國 九 十 六 年 十 一 月

使用緩衝層成長磊晶氧化鋅於單晶基板上之研究

研究生：林智偉

指導教授：張立 博士

國立交通大學材料科學與工程研究所博士班

摘要

本論文研究以金屬有機化學氣相沉積法(metalorganic chemical vapor deposition, MOCVD)與脈衝雷射蒸鍍法(pulsed laser deposition, PLD)使用 Y_2O_3 緩衝層成長氧化鋅磊晶薄膜於 Si(111)、YSZ(111)基板。另外使用原子層化學氣相沉積法(atomic layer deposition, ALD)成長氧化鋅磊晶薄膜於 GaN/c-sapphire 基板上。

本論文主要可分為三個部分。第一部份為探討使用 PLD 沉積 Y_2O_3 薄膜在 Si(111)與 YSZ(111)基板上之成長，嘗試在 Si 與 YSZ 基板獲得較佳的 Y_2O_3 晶體品質，做為後續成長氧化鋅之良好緩衝層。第二部分為分別使用 MOCVD 與 PLD 法沉積氧化鋅於 Y_2O_3 /Si(111)與 Y_2O_3 /YSZ(111)基板，探討在不同的成長時間與雷射脈衝次數，氧化鋅薄膜成核、成長階段之薄膜形貌與晶體品質的變化。第三部分，使用 ALD 法嘗試找出最佳的鍍膜條件成長磊晶氧化鋅薄膜，利用穿透式電子顯微鏡(transmission electron microscopy, TEM)分析薄膜結構特性，並與 MOCVD 法之結果作比較。

在第一部份中，使用 Si 與 YSZ 單晶基板成長高品質 Y_2O_3 薄膜當作良好的緩衝層。改變不同的成長溫度與氧分壓條件，嘗試成長出晶體結構良好與表面平整的 Y_2O_3 薄膜，由 X 光繞射儀(x-ray diffraction, XRD)與原子力顯微鏡(atomic force microscopy, AFM)分析得知，在 YSZ 單晶基板上可以成長出晶體品質較佳而且表面平整的 Y_2O_3 薄膜。

在第二部分的討論則是比較使用 MOCVD 與 PLD 法在 Y_2O_3 緩衝層上成長氧化鋅之成核與成長情況的差異。經由不同的成長時間與雷射脈衝次數實驗參數變化與 TEM 分析結果，發現在成核階段兩者的成核模式並不相同，以 MOCVD 法成長趨向於 2D 特性，而以 PLD 法成長趨向於 3D 特性，在氧化鋅成長階段兩者的成長模式均為 3D 特性。氧化鋅與 Y_2O_3 之界面分析顯示兩者並無額外的界面層，這表示氧化鋅與 Y_2O_3 在成長溫度 1000 °C 以下不會產生反應。藉由 TEM 擇區繞射 (selected area diffraction, SAD) 圖型分析，可以得到氧化鋅與 Y_2O_3 之間的磊晶關係為： $\{0002\}_{ZnO} // \{222\}_{Y_2O_3}$ 、 $\{11\bar{2}0\}_{ZnO} // \{440\}_{Y_2O_3}$ 、 $\langle 01\bar{1}0 \rangle_{ZnO} // \langle 112 \rangle_{Y_2O_3}$ 與 $\langle 2\bar{1}10 \rangle_{ZnO} // \langle 110 \rangle_{Y_2O_3}$ 。

第三部分 ALD 則是嘗試在成長溫度 300 °C 的情況下，成長出磊晶的氧化鋅薄膜，並且分析氧化鋅磊晶薄膜的結構特性與發光特性。經由 TEM 與 HRXRD(high-resolution XRD)分析的結果，顯示使用

ALD 法在 GaN 可以成長出磊晶氧化鋅薄膜，而且氧化鋅薄膜的沉積速率每一周期(cycle)大約為單位晶胞 c 軸一半長度，符合 ALD 自我侷限(self-limiting)成長機制。藉由 weak-beam TEM 影像分析薄膜內部差排密度與主要差排種類，得到薄膜內部總差排密度約為 10^{11} cm^{-2} ，差排種類主要為刃差排(50%)。此外使用 TEM convergent beam electron diffraction(CBED)技術，得到在 Ga 極性之 GaN 上成長 Zn 極性之氧化鋅薄膜。相較於 MOCVD，ALD 法可在較低的基板溫度成長磊晶的氧化鋅薄膜，而且在成長速率方面，ALD 法的理想成長速率為固定的，沉積的薄膜厚度只與反應的循環次數有關，因此可以很精準的控制沉積薄膜厚度。



The Study of Epitaxial Growth of ZnO on Single-Crystal Substrates Using Buffer Layer

Student : Chih-Wei Lin

Advisor : Li Chang

Department of Materials Science and Engineering

National Chiao Tung University

Abstract

In this study, epitaxial ZnO films were grown by metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD) and pulsed laser deposition (PLD). ZnO films were deposited on Si(111) and yttria-stabilized zirconia (YSZ(111)) single crystal substrates using the buffer layer of Y₂O₃. Furthermore, epitaxial ZnO films on GaN/c-sapphire were deposited by atomic layer deposition (ALD) with various experimental conditions.

This dissertation is divided into three parts. In the first part, the growth of Y₂O₃ films on Si(111) and YSZ(111) by PLD was investigated. Deposition of Y₂O₃ of the optimum crystalline quality on Si and YSZ substrates has been tried by varying various processing parameters. Such deposited Y₂O₃ films can serve as a good buffer layer for ZnO deposition. In the second part, ZnO films were grown on Y₂O₃/Si(111) and Y₂O₃/YSZ(111) with MOCVD and PLD. We discussed the changes of ZnO morphology and crystal quality in the stages of nucleation and growth which was achieved by varying growth time and laser pulsed

numbers. In the last part, we attempted to find the ALD process window of the growth of epitaxial ZnO films. The film structure was characterized by transmission electron microscopy (TEM) and x-ray diffraction (XRD).

In the first part of the dissertation, high quality Y₂O₃ films as a good buffer layer were successfully deposited on Si and YSZ single crystal substrates. The grown Y₂O₃ films on YSZ have better crystallinity with smooth surface than those on Si, as revealed by XRD and atomic force microscopy (AFM).

In the second part of dissertation, we discuss the growth modes of ZnO grown on Y₂O₃ buffer layer using MOCVD and PLD methods. It was found that the growth mode in the initial stage is different between MOCVD and PLD characterized by the growth and laser pulsed numbers. The growth morphology of ZnO formed in the early stage is low aspect ratio islands with 10 nm height and 30 nm length, suggesting that the growth mode is 2D-like for MOCVD. The ZnO grains exhibit 3D island morphology for PLD. All ZnO formed in later stages show columnar morphology for both MOCVD and PLD. From high-resolution TEM of ZnO/Y₂O₃ interface, the ZnO/Y₂O₃ interface is shown to be smooth without the formation of any interlayers, which represents that ZnO and Y₂O₃ have no reaction below the growth temperatures of 1000 °C. From the selected area diffraction (SAD) patterns, the orientation relationship between ZnO and Y₂O₃ was determined as $\{0002\}_{\text{ZnO}} // \{222\}_{\text{Y}_2\text{O}_3}$, $\{1\bar{1}20\}_{\text{ZnO}} // \{440\}_{\text{Y}_2\text{O}_3}$, $\langle 01\bar{1}0 \rangle_{\text{ZnO}} // \langle 112 \rangle_{\text{Y}_2\text{O}_3}$, and $\langle 2\bar{1}10 \rangle_{\text{ZnO}} // \langle 110 \rangle_{\text{Y}_2\text{O}_3}$.

In the last part of dissertation, we deposited epitaxial ZnO films at the growth temperature of 300 °C and analyzed structural and optical

properties of ZnO films. From the results of TEM and High-resolution XRD, epitaxial ZnO films on GaN were grown by ALD. The growth rate of ZnO films is about one monolayer of ZnO(0002) basal plane, reflecting that Zn-O bonds form in the self-limiting characteristics of ALD. Observation of the threading dislocations in the ZnO films was performed using the weak-beam dark field TEM imaging technique. The total threading dislocation density in the ZnO layer was found to be about 10^{11} cm^{-2} and the main dislocation type is edge-type. Besides, it is identified that the polarity of ZnO and GaN is Zn-polar and Ga-polar without inversion using the convergent beam electron diffraction technique. Compared with MOCVD, epitaxial ZnO films can be deposited by ALD at lower growth temperatures. The thickness of deposited thin films was accurately controlled by number of cycles in ALD.



誌謝

六年多的研究所生活總算要告一段落了，這個博士學位的獲得對我來說是一件很重要的事。在這一路走來獲得很多人對我的幫助與鼓勵，所以在這我要感謝所有幫助過我的人。

我的指導教授，張立老師是給我最多幫助的人，老師嚴謹的研究精神深深的影響了我，在每次與老師的討論過程中都讓我受益良多，我想身為老師的學生真的是一件很光榮的事。

實驗室的學長們，德富、俊安、厚光、致宇學長不論是在課業上或者生活上都給予我很好的指導與照顧，讓我能夠很順利的進行我的研究。



再來就是要感謝我同梯的同學志坤，平時我們都會互相幫忙對方，在攻讀博士的過程中很高興有這個好朋友一起努力完成學業。

還有實驗室的學弟妹們，佳玲、克彬、彥錚、東杰、家豪、峻彥、珮吟、欣怡、尉霖、議森、坤安、原安、坤安、勝民在研究的一路上對我的幫助與鼓勵。

最後我要感謝我的爸媽、妹妹還有我的女朋友怡辰，他們在我遇到困難的時候都會鼓勵我、支持我，讓我能夠在毫無顧慮的情況下，專心的完成我的博士學位，真的很感謝他們。

目錄

	頁次
中文摘要	i
英文摘要	iv
誌 謝	vii
目 錄	viii
表 目 錄	xiii
圖 目 錄	xiv
第一章 緒論	1
1-1 前言	1
1-2 論文架構	7
1-3 參考文獻	8
第二章 文獻回顧	10
2-1 氧化鋅材料	10
2-1-1 氧化鋅基本性質	10
2-1-2 氧化鋅發光機制	13
2-1-3 氧化鋅製備方法	16
2-2 YSZ 材料	16



2-3 GaN 材料.....	17
2-4 MOCVD 法成長氧化鋅.....	19
2-4-1 CVD 原理.....	19
2-4-2 MOCVD 成長氧化鋅的發展與趨勢.....	20
2-5 PLD 法成長氧化鋅.....	23
2-6 ALD 法成長氧化鋅.....	27
2-6-1 ALD 原理.....	27
2-6-2 ALD 法成長氧化鋅之發展.....	28
2-7 研究動機.....	31
2-8 參考文獻.....	35
第三章 PLD Y_2O_3 沉積在 Si 與 YSZ 基板上.....	42
3-1 Y_2O_3 材料特性簡介.....	44
3-2 脈衝雷射蒸鍍法(PLD)製程設備.....	45
3-3 PLD 之實驗步驟.....	48
3-4 PLD Y_2O_3 薄膜在 Si(111)基板之結果討論.....	50
3-5 PLD Y_2O_3 薄膜在 YSZ(111)基板之結果討論.....	56
3-6 PLD Y_2O_3 薄膜之結論.....	65
3-7 參考文獻.....	66
第四章 MOCVD 氧化鋅沉積在 Y_2O_3/Si 基板上.....	68

4-1 金屬有機化學氣相沉積法(MOCVD)製程設備.....	69
4-2 MOCVD 之實驗步驟.....	72
4-3 成長氧化鋅在 $Y_2O_3/Si(111)$ 與 $Y_2O_3/Si(100)$ 之比較.....	72
4-3-1 XRD 結構分析.....	73
4-3-2 PL 發光特性分析.....	74
4-3-3 TEM 分析.....	77
4-3-3-1 成長在 $Y_2O_3/Si(111)$ 基板氧化鋅薄膜.....	77
4-3-3-2 成長在 $Y_2O_3/Si(100)$ 基板氧化鋅薄膜.....	81
4-4 氧化鋅沉積於 $Y_2O_3/Si(111)$ 上不同成長時間比較.....	82
4-5 Y_2O_3 對氧化鋅品質影響之探討.....	92
4-6 MOCVD 氧化鋅之結論.....	96
4-7 參考文獻.....	97
第五章 PLD 氧化鋅沉積在 $Y_2O_3/Si(111)$基板上.....	98
5-1 PLD 製程之實驗設備與步驟.....	100
5-2 PLD 氧化鋅在 $Y_2O_3/Si(111)$ 基板之結果討論.....	101
5-3 PLD 氧化鋅成核與成長之研究.....	115
5-4 綜合討論.....	125
5-5 PLD 氧化鋅在 Y_2O_3/Si 之結論.....	127
5-6 參考文獻.....	127

第六章 PLD 氧化鋅沉積在 $Y_2O_3/YSZ(111)$ 基板上	129
6-1 PLD 製程之實驗流程.....	130
6-2 PLD 氧化鋅在 $Y_2O_3/YSZ(111)$ 基板之結果討論.....	131
6-3 PLD 氧化鋅在 Y_2O_3/YSZ 之結論.....	142
6-4 參考文獻.....	143
第七章 ALD 製程結果與討論	144
7-1 原子層沉積(ALD)之製程設備.....	145
7-2 ALD 之實驗步驟.....	146
7-3 ALD 成長氧化鋅於 GaN/c-sapphire 結果討論.....	147
7-3-1 XRD 與 HRXRD 分析.....	147
7-3-2 AFM 表面形貌分析.....	150
7-3-3 TEM 微結構分析.....	151
7-3-4 PL 發光性質分析.....	159
7-3-5 電性分析.....	162
7-4 ALD 結論.....	164
7-5 參考文獻.....	167
第八章 結論	171
附錄一 材料分析儀器介紹	175
附錄二 TEM 試片製作方法與流程	188

附錄三 氧化鋅與 GaN 薄膜極性分析方法.....	190
附錄四 交大電物所與中科院電子所 PLD 系統.....	201
參考文獻.....	205



表目錄

頁次

表 2-1 用於成長氧化鋅的基材性質.....	18
表 2-2 氧化鋅與其他寬能帶半導體材料的比較.....	19
表 2-3 ALD 的成長特性及優點說明表.....	30
表 3-1 PLD Y_2O_3 薄膜實驗參數.....	43
表 3-2 一般常用之準分子雷射與其對應之操作波長.....	47
表 3-3 一般常用抗反射透鏡之覆膜材料以及其對應之穿透率範圍.....	48
表 4-1 MOCVD 氧化鋅薄膜實驗參數.....	69
表 5-1 PLD 氧化鋅薄膜實驗參數.....	99
表 6-1 PLD 氧化鋅薄膜實驗參數.....	130

圖目錄

頁次

圖 1-1 日本東工大材料系-細野秀雄教授所製以 YSZ(111)為基板所製作之幾乎全透明 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_5$ -TFT.....	4
圖 1-2 日本東工大材料系-細野秀雄教授所製作之幾乎全透明可撓式 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_5$ -TFT.....	5
圖 1-3 日本東北大學所製造之以 ScAlMgO_4 為基板之氧化鋅 p-i-n 同質接面 LED。(a)氧化鋅 p-i-n 同質接面二極體之橫切圖，半透明金(5nm)鎳(5nm)為與 p 型 ZnO 的接觸點，(b)(c)元件通電後在明亮與在黑暗中的放大圖，(d)電流電壓特性圖.....	6
圖 2-1(a) 氧化鋅結構示意圖，(b) 氧化鋅結構(Wurtzite)之橫切圖。左圖為 $[11\bar{2}0]$ 方向，右圖為 $[000\bar{1}]$ 方向側視圖.....	12
圖 2-2 氧化鋅 green emission 強度與單一氧空缺 V_o^* 的數量和自由載子濃度隨溫度變化關係圖.....	14
圖 2-3 氧化鋅晶粒之能帶橫切面圖(a)低自由載子濃度，(b)高自由載子濃度.....	15
圖 2-4 存在於氧化鋅內可能缺陷之能階圖.....	15
圖 2-5 YSZ (Fluorite)結構示意圖.....	17
圖 2-6 化學氣相沉積之五個主要步驟:(a) 導入反應物主氣流，(b) 反	

應物內擴散，(c) 原子吸附，(d) 表面化學反應，(e) 生成物外擴散及移除.....	22
圖 2-7 一般 PLD 系統之腔體結構圖.....	26
圖 3-1 Y_2O_3 之單位晶格結構示意圖.....	45
圖 3-2 Y07、Y08 (800 °C、750 °C，氧分壓 0.1 torr)之 θ -2 θ 模式 XRD 繞射圖譜.....	53
圖 3-3 Y04、Y03 (800 °C、750 °C，氧分壓 1×10^{-2} torr)之 θ -2 θ 模式 XRD 繞射圖譜.....	53
圖 3-4 Y02、Y01 (800 °C、750 °C，氧分壓 1×10^{-3} torr)之 θ -2 θ 模式 XRD 繞射圖譜.....	54
圖 3-5 Y05、Y06 (800 °C、750 °C，氧分壓 1×10^{-4} torr)之 θ -2 θ 模式 XRD 繞射圖譜.....	54
圖 3-6 固定基板溫度 800 °C、750 °C 的情況下，氧分壓對 $Y_2O_3(222)$ 面 FWHM 值的趨勢圖.....	54
圖 3-7 PLD Y_2O_3 之表面 AFM 2d 影像，雷射重複率 1 Hz，脈衝次數為(a) 500 次，(b) 300 次，(c) 100 次.....	55
圖 3-8 Y169 試片之 XRD 繞射圖譜，(a) θ -2 θ 模式，(b) (222)面 rocking curve.....	60
圖 3-9 Y170 試片之 XRD 繞射圖譜，(a) θ -2 θ 模式，(b) (222)面 rocking curve.....	60

圖 3-10	Y171 試片之 XRD 繞射圖譜，(a) θ -2 θ 模式，(b) (222)面 rocking curve.....	60
圖 3-11	(a) Y169、(b) Y170、(c) Y171 試片 AFM 2d 影像.....	62
圖 3-12	Y169 試片，(a)橫截式 TEM 明場影像，(b)兩者界面擇區繞 射圖譜.....	64
圖 3-13	為 Y_2O_3 薄膜與 YSZ 基板兩者界面高分辨 TEM 影像...	65
圖 4-1	$Zn(acac)_2 \cdot xH_2O$ ，結構式.....	71
圖 4-2	本實驗所使用之 MOCVD 機台簡略圖.....	71
圖 4-3	Y09 與 Y12 試片之 θ -2 θ 模式 XRD 繞射圖譜.....	74
圖 4-4	$Y_2O_3/Si(111)$ 試片 PL 光激發光譜 (a) 300 K，(b) 7 K...	76
圖 4-5	Y09 試片之 PL 光激發光譜 (a) 300 K，(b) 7 K.....	76
圖 4-6	Y12 試片之 PL 光激發光譜 (a) 300 K，(b) 7 K.....	77
圖 4-7	Y09 試片氧化鋅薄膜界面 SAD 圖譜(a) (112) zone 軸，(b) (110) zone 軸，與(c)橫截面 TEM 明場影像.....	79
圖 4-8	Y09 試片氧化鋅薄膜之界面 HRTEM 影像與 SAD 圖譜...	80
圖 4-9	Y12 試片氧化鋅薄膜橫截面 TEM 明場影像與界面 SAD 圖譜	81
圖 4-10	Y29 試片氧化鋅之橫截面 TEM 明場影像與界面 SAD 圖譜	84
圖 4-11	Y27 試片氧化鋅之橫截面 TEM 明場影像、界面 SAD 圖譜與	

界面 HRTEM 影像.....	85
圖 4-12 為氧化鋅與 Y_2O_3 界面原子接合的示意圖.....	86
圖 4-13 Y28 試片氧化鋅之橫截面 TEM 明場影像與界面 SAD 圖譜	88
圖 4-14 Y09 試片氧化鋅之橫截面 TEM 明場影像、界面 SAD 圖譜與 界面 HRTEM 影像.....	90
圖 4-15 Y27 試片之(a) 界面 HRTEM 影像，氧化鋅晶粒繞射圖譜 (b) Grain 1 與(c) Grain 2，ZnO/ Y_2O_3 界面之繞射圖譜 (d) Grain 1 與(e) Grain 2.....	95
圖 4-16 Y27 試片之氧化鋅 Grain 1 與 Grain 2 晶界反傅立葉轉換高分 辨 TEM 影像.....	96
圖 5-1 為 Y33~Y44 試片之 θ -2 θ 模式 XRD 繞射圖譜.....	103
圖 5-2 基板溫度 500 °C 不同氧氣分壓 XRD 圖譜.....	103
圖 5-3 為固定基板溫度 500 °C 下，(a) XRD 氧化鋅(0002)峰值強度、 (b) (0002)面峰值半高寬大小、(c) (0002)面 d 值與不同氧分 壓之趨勢圖表、(d)為固定氧分壓 1×10^{-3} torr 下不同成長溫 度與(0002)面半高寬之趨勢圖.....	107
圖 5-4 為氧分壓 10^{-3} torr 時，不同基板溫度(300 °C~500 °C)之 XRD 圖譜.....	108

圖 5-5 為固定基板溫度 500 °C，氧分壓 (a) 1 torr，(b) 10 ⁻¹ torr，(c) 10 ⁻² torr，(d) 10 ⁻³ torr 之 AFM 2d 影像.....	109
圖 5-6 為固定基板溫度 400 °C，氧分壓 (a) 1 torr，(b) 10 ⁻¹ torr，(c) 10 ⁻² torr，(d) 10 ⁻³ torr 之 AFM 2d 影像.....	110
圖 5-7 為固定基板溫度 300 °C，氧分壓 (a) 1 torr，(b) 10 ⁻¹ torr，(c) 10 ⁻² torr，(d) 10 ⁻³ torr 之 AFM 2d 影像.....	111
圖 5-8 Y36 試片之橫截面 TEM 明場影像與界面 SAD 圖譜...	114
圖 5-9 氧化鋅與 Y ₂ O ₃ 界面 HRTEM 影像.....	114
圖 5-10 Y66~Y72 試片之 θ -2 θ 模式 XRD 圖譜.....	116
圖 5-11 為 Y66~Y72 試片之 AFM 2D 影像，脈衝次數 (a) 175 次，(b) 150 次，(c) 125 次，(d) 100 次，(e) 75 次，(f) 50 次，(g) 25 次.....	119
圖 5-12 為 Y66~Y72 試片表面粗糙度之趨勢曲線圖.....	119
圖 5-13 Y72 試片之 HRAFM 影像.....	122
圖 5-14 為 Y72 試片橫截式 TEM 明場影像.....	124
圖 5-15 為個別單個島狀氧化鋅與底下 Y ₂ O ₃ 的界面 HRTEM 影像與 Y ₂ O ₃ 層之 FFT 影像.....	125
圖 6-1 Y179 試片之 XRD 繞射圖譜，(a) θ -2 θ 模式，(b) 氧化鋅(0002) 面 rocking curve，(c) 氧化鋅(10 $\bar{1}$ 3)面 phi 掃瞄.....	134

圖 6-2	分別為 Y173 與 Y175 試片 θ -2 θ 模式圖譜、氧化鋅(0002)面 rocking curve 圖譜與氧化鋅($10\bar{1}3$)面 ϕ 掃描圖譜.....	136
圖 6-3	為 Y179 兩階段成長試片之 2D 與 3D AFM 影像.....	137
圖 6-4	分別為 Y179 試片之 TEM 明場影像、氧化鋅與 Y_2O_3 界面擇區繞射圖譜.....	138
圖 6-5	Y179 試片使用 $g=11\bar{2}0$ 條件之(a)TEM weak-beam 明視野影像，(b)TEM weak-beam 暗視野影像.....	139
圖 6-6	Y179 試片使用 $g=0001$ 條件之(c)TEM weak-beam 明視野影像，(d)TEM weak-beam 暗視野影像.....	140
圖 6-7	Y179 試片 $[0\bar{1}1]$ zone 軸界面 HRTEM 影像與個別 FFT 影像.....	141
圖 7-1	本實驗 ALD(F-120)機台架構圖.....	146
圖 7-2	N6-1 試片之 XRD 圖譜 (a) θ -2 θ 模式，(b)氧化鋅(0002)面 ω -rocking-curve 模式，(c)氧化鋅($10\bar{1}2$)面 ω -rocking-curve 模式，(d)氧化鋅($10\bar{1}3$) ϕ -scan 模式.....	149
圖 7-3	2D AFM 影像 (a)N6-1 試片，(b) GaN 基板，(c)N6-2 試片.....	151
圖 7-4	(a)氧化鋅之橫截面 TEM 明視野影像，(b)氧化鋅與 GaN 之界面擇區繞射圖譜，(c)在 $[2\bar{1}\bar{1}0]$ Zone 軸，氧化鋅與 GaN 界面之 HRTEM 影像.....	153

圖 7-5 使用 $g=11\bar{2}0$ 條件之(a)TEM weak-beam 明視野影像，(b)TEM weak-beam 暗視野影像；使用 $g=0003$ 條件之(c)TEM weak-beam 明視野影像，(d)TEM weak-beam 暗視野影像
 156

圖 7-6 實驗量測得到之 CBED patterns (a) 氧化鋅，(b) GaN；經過模擬得到之 CBED patterns (c) Zn 極性之氧化鋅(厚度 215 nm)，(d) Ga 極性之 GaN(厚度 246 nm)..... 159

圖 7-7 為 N6-1 試片之 PL 光譜，量測於 (a)室溫，(b)20 K.... 161



第一章

緒論

1-1 前言

近幾年來光電產業蓬勃的發展，使得各式各樣光電元件的需求日益增加，包括發光二極體(light emitting diode, LED)、雷射二極體(laser diode, LD)等都是目前國內外各個研究團隊積極發展的項目。自從日亞化學公司(Nichia Corp.)成功發展出量產化的氮化物發光二極體，頓時發光二極體成為下一個世代照明設備的熱門候選人，由於發光二極體相對於現今普遍使用的鎢絲燈與水銀燈管等照明設備，具有高耐震性、壽命長、同時耗電量低、發熱度較小等優點，因此在未來發光二極體極有可能會普遍使用於日常生活中的照明用途上。此外，為了因應人們對高畫質影片與龐大資料量儲存的需求，高密度儲存光碟技術也逐漸開始被受到重視，2005 年日本 Sony 公司正式發表了藍光光碟技術，而短波長的雷射二極體在此技術上扮演著關鍵的角色，因此為

了製造出高效率的發光二極體與雷射二極體元件，必須要有成熟而且穩定的技術成長出高發光效率並具有平坦表面的高品質薄膜磊晶薄膜。目前製作發光二極體與雷射二極體的材料均以 III-V 族半導體為主，不過近年來氧化物半導體也廣泛地被應用光、電、磁等應用層面上，其中以氧化鋅材料最受矚目。氧化鋅是一個 wurtzite 結構具有直接能隙的氧化物半導體材料，在室溫下具有寬的能隙(3.3 eV)以及高的激子結合能(exciton binding energy，約為 60 meV)，因為具有上述優良的光學特性，非常適合作為短波長發光材料及紫外光雷射[1, 2]。氧化鋅本身為 n 型半導體，如果氧化鋅摻雜不同的元素，會有不同性質產生，例如：氧化鋅摻雜鋁會具有很高的導電性、摻雜鋰會具有鐵磁的性質、摻雜錳會具有磁性等等。因此氧化鋅摻雜不同的元素會具有不同的獨特性質，氧化鋅是一個同時擁有光、電、磁於一身的半導體材料，其中氧化鋅摻雜鋁(ZnO:Al)與鎵(ZnO:Ga)具有很高的導電性，電阻係數可達 $\sim 1.5 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ [3, 4]，而且在可見光範圍有著很高的穿透率，因此逐漸被很多人視為取代 ITO 最有潛力的透明導電氧化物，其原因如下：氧化鋅原料充足、成本比 ITO 便宜、氧化鋅不具有毒性、氧化鋅在高溫環境的穩定性比 ITO 高、氧化鋅的蝕刻來源容易掌握。此外，氧化鋅的能隙大小也可以輕易的藉由摻雜其他元素來調整，摻雜 Cd 可將能隙由 3.3 eV 降到 2.9 eV，而摻雜 Mg 可將能隙

從 3.3 eV 升高至 4.1 eV [5, 6]。利用氧化鋅能隙可調整的特性，在製作以氧化鋅為主的超晶格(super-lattice)結構時，在能隙的調整上可以有更多的變化性。

近年來使用氧化鋅實際做出的光電元件有全透明 TFT、UV LED、藍光 LED，日本東京工業大學的研究團隊以脈衝雷射沉積法(pulsed-lase deposition, PLD)技術在 YSZ(yttria-stabilized zirconia)基板上製作出 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_5$ 全透明 TFT (圖[1-1]) [7]、在塑膠基板上製作之可撓式全透明 TFT (圖[1-2]) [8]，日本東北工業大學則以雷射分子束磊晶(laser molecular beam epitaxy, L-MBE)在 ScMgAlO_4 基板做為基板，製作出氧化鋅 p-i-n 同質界面之藍光 LED (圖[1-3]) [9]。在本實驗中將使用 MOCVD 與 PLD 方法開發高品質氧化鋅薄膜製程，並期望未來能繼續製作完整光電元件，MOCVD 不但相容於工業界現有製程設備，且可大面積量產，不需真空環境即可進行反應，是一成本相對低廉但極有效之製程。而 PLD 是一種利於成長高品質氧化物薄膜的鍍膜技術，然而在以往無法沉積大面積而且均勻的薄膜是 PLD 一項最大的缺點，不過近年來已有廠商開發出可以沉積 2 吋面積而且均勻薄膜的 PLD 機台，因此在未來或許 PLD 鍍膜技術也可以使用於量產化。

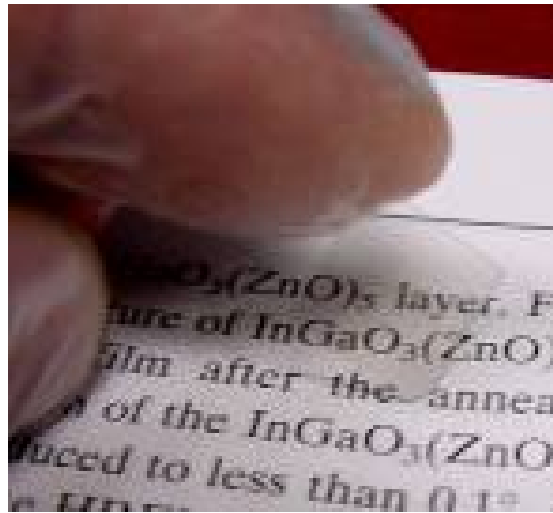
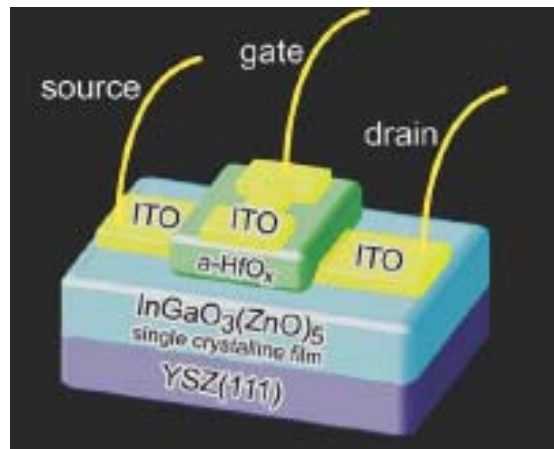
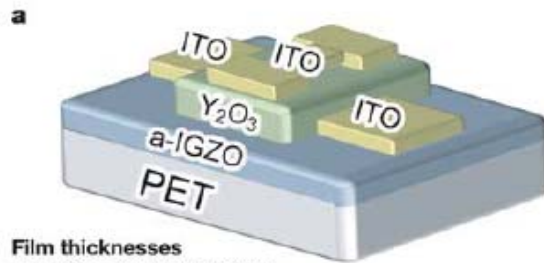


圖 1-1 日本東工大材料系-細野秀雄教授所製以 YSZ(111)為基板所製

作之幾乎全透明 InGaO₃(ZnO)₅-TFT [7]



Film thicknesses
 a-IGZO active layer : 30 nm
 Y₂O₃ gate : 140 nm
 ITO electrode : 40 nm

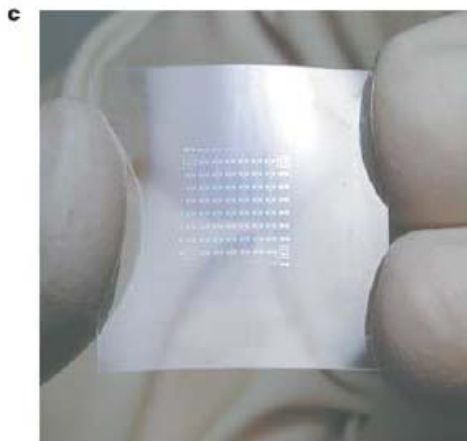
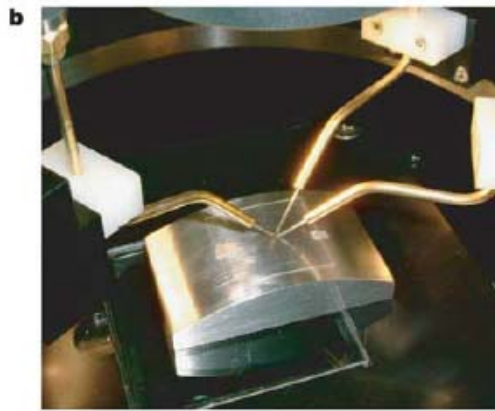


圖 1-2 日本東工大材料系-細野秀雄教授所製作之幾乎全透明可撓式

InGaO₃(ZnO)₅-TFT [8]

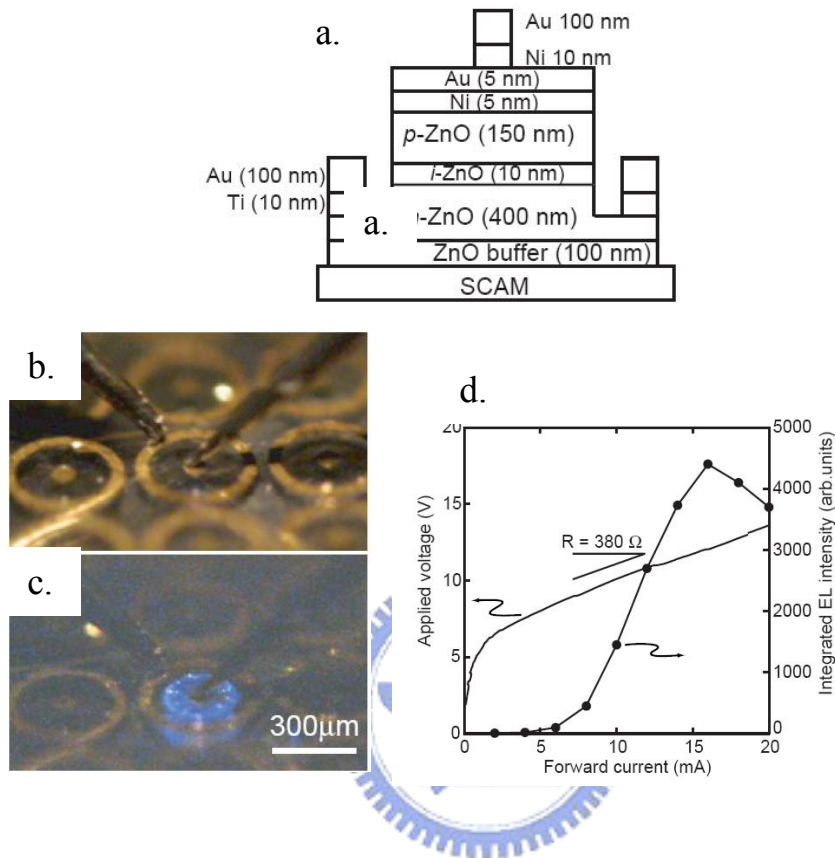


圖 1-3 日本東北大學所製造之以 ScAlMgO_4 為基板之氧化鋅 p-i-n 同質接面 LED。(a)氧化鋅 p-i-n 同質接面二極體之橫切圖，半透明金(5nm)鎳(5nm)為與 p 型 ZnO 的接觸點，(b)(c)元件通電後在明亮與在黑暗中的放大圖，(d)電流電壓特性圖。[9]

1-2 論文架構

本論文主要是在探討沉積氧化鋅使用 Y_2O_3 緩衝層在 Si 單晶基板與 YSZ 單晶基板上的成長研究，我們首先使用 PLD 方法沉積 Y_2O_3 緩衝層在 Si 與 YSZ 基板上，然後再分別使用 MOCVD 法與 PLD 法成長氧化鋅薄膜於 $Y_2O_3/Si(111)$ 與 $Y_2O_3/YSZ(111)$ 基板上。在分析薄膜方面，使用 XRD 與 TEM 鑑定氧化鋅薄膜晶體品質、使用 AFM 觀察薄膜表面形貌、使用 PL 分析薄膜發光特性。

在第二章中，先對氧化鋅材料、YSZ 基板與 GaN 材料的特性進行介紹，也會針對使用 MOCVD、PLD 與 ALD 等鍍膜技術成長氧化鋅薄膜的進展進行詳細的文獻回顧，最後的部分將會針對本實驗的實驗動機進行詳細的闡述。

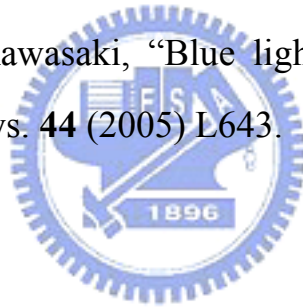
從第三章至第七章的內容，將詳細的說明本實驗的一系列的結果與討論。在第三章中，我們嘗試尋找出沉積 Y_2O_3 緩衝層在 Si 與 YSZ 基板上最佳的實驗參數，然後使用品質較佳的 Y_2O_3 緩衝層進行後續成長氧化鋅薄膜的實驗。在第四章，在 Y_2O_3/Si 基板上，使用 MOCVD 法成長氧化鋅薄膜，並且藉由不同的成長時間來觀察氧化鋅在 Y_2O_3 上成核、成長的情況。在第五章中，在 Y_2O_3/Si 基板上，嘗試使用 PLD 法成長氧化鋅薄膜，並且使用 AFM 與 TEM 技術觀察氧化鋅成核之情況。第六章中，則是嘗試在 Y_2O_3/YSZ 基板上，使用 PLD 法成長氧

化鋅薄膜，利用 HRXRD、TEM 進行晶體品質的分析。最後第七章則是使用 ALD 法在 epi-GaN/sapphire 基板上成長氧化鋅薄膜，探討氧化鋅薄膜晶體品質、發光性質與電性分析。第八章則為本實驗之結論。

1-3 參考文獻

- [1] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S. F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma, M. Kawasaki, “Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO”, *Nat. Mater.* **4** (2005) 42.
- [2] P. Zu, Z. K. Tang, G. K. L. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, Y. Segawa, “Ultraviolet spontaneous and stimulated emissions from ZnO microcrystallite thin films at room temperature”, *Solid State Commun.* **103** (1997) 459.
- [3] W.-J. Jeong, G.-C. Park, “Electrical and optical properties of ZnO thin film as a function of deposition parameters”, *Solar Energy Mater. & Solar Cells* **65** (2001) 37.
- [4] B. M. Ataev, A. M. Bagamadova, A. M. Djabrailov, V. V. Mamedov, R. A. Rabadanov, “Highly conductive and transparent Ga-doped epitaxial ZnO films on sapphire by CVD”, *Thin Solid Films* **260** (1995) 19.
- [5] A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, H. Koinuma, Y. Sakurai, Y. Yoshida, T. Yasuda, Y. Segawa, “ $Mg_xZn_{1-x}O$ as a II–VI widegap semiconductor alloy”, *Appl. Phys. Lett.* **72** (1998) 2466.

- [6] T. Makino, Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo, R. Shiroki, K. Tamura, T. Yasuda, H. Koinuma, "Band gap engineering based on $Mg_xZn_{1-x}O$ and $Cd_yZn_{1-y}O$ ternary alloy films", *Appl. Phys. Lett.* **78** (2001) 1237.
- [7] H. Ohta, H. Hosono, "Transparent oxide optoelectronics", *Materials Today*, June 2004, p. 42.
- [8] K. Nomura¹, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, "Room-temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors" *Nature* **432** (2004) 488.
- [9] A. Tsukazaki, M. Kubota, A. Ohtomo, T. Onuma, K. Ohtani, H. Ohno, S. F. Chichibu, M. Kawasaki, "Blue light-emitting diode based on ZnO", *Jpn. J Appl. Phys.* **44** (2005) L643.



第二章

文獻回顧

2-1 氧化鋅材料

2-1-1 氧化鋅基本性質



氧化鋅屬於II-VI族氧化物半導體材料，結晶型態可能為立方晶結構的 zincblende 或是 rocksalt 或者是六方晶結構的 wurtzite，而立方晶結構屬於介穩相(meta-stable phase)，一般來說氧化鋅的穩定相為 wurtzite 結構，氧化鋅結構之示意圖如圖 2-1 所示。原子層排列方式為交替的鋅與氧原子平面沿 c 軸方向以…ABABAB…的方式堆疊，晶格常數 $a = 3.249 \text{ \AA}$ ， $c = 5.206 \text{ \AA}$ ，空間群(space group)為 $P6_3mc (C_{6v}^4)$ ，在氧化鋅晶格中鋅原子之位置為 $x : 0.3333$ ， $y : 0.6667$ ， $z : 0$ ，D-W : 0.31，Occ : 1.0；氧原子之位置為 $x : 0.3333$ ， $y : 0.6667$ ， $z : 0.3826$ ，D-W : 0.55，Occ : 1.0。氧化鋅熔點 $1975 \text{ }^\circ\text{C}$ ，介電常數 8.656，熱傳

導電係數 $0.54 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ，熱膨脹係數 $\alpha_0: 6.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ， $c_0: 3.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ，剪應變模數 45.5 GPa ，硬度 4 Mohs ，外觀為白色，在高溫狀態呈現淡黃色[1]。不像 GaN，2 inch.的氧化鋅單晶基板可以由水熱法(hydrothermal)成長得到[2]，目前已有量產化的氧化鋅單晶基板，只不過價格上仍比一般的單晶基板來的昂貴，實用性並不大。氧化鋅具有高熔點及熱穩定性，此外並具有寬能隙(3.3 eV ， 300 K)與高的激子結合能(exciton binding energy, 60 meV)[3]。氧化鋅之激子結合能與其他寬能隙材料相比(GaN： 28 meV ，ZnS： 19 meV)，氧化鋅的激子結合能較大，因此在室溫的發光效率較高，適合作為短波長發光元件與雷射二極體元件。在一般正常的成長環境下成長出來的氧化鋅均為 n 型的半導體特性，因為在成長的時候伴隨著間隙型鋅原子(zinc interstitials)或者是氧原子空缺(oxygen vacancies)的產生。因此可以藉由摻雜其他元素(Al, Ga)，可以得到高導電率與高穿透率的特性應用於透明導電材料方面，甚至有機會可以取代 ITO 的可能性。

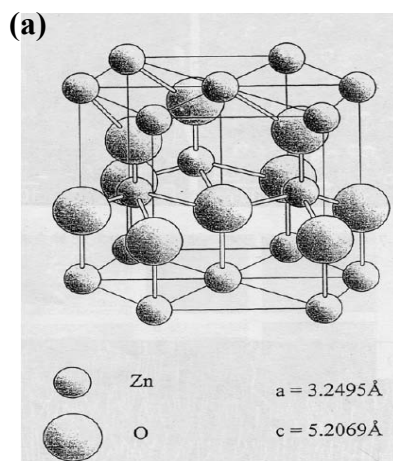


圖 2-1(a) 氧化鋅結構示意圖[48]

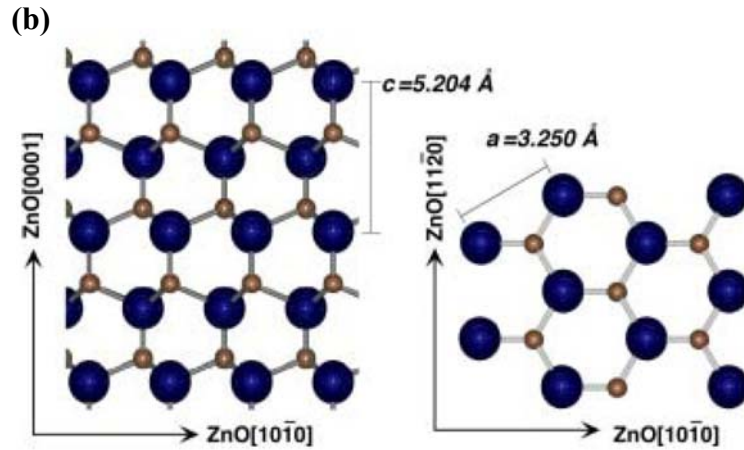


圖 2-1(b) 氧化鋅結構(Wurtzite)之橫切圖。左圖為 $[11\bar{2}0]$ 方向，右圖為 $[000\bar{1}]$ 方向側視圖。大圓為氧原子，小圓為鋅原子。[49]

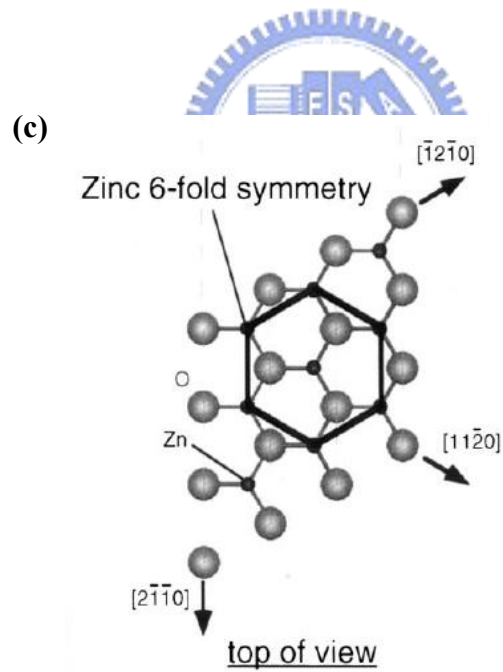


圖 2-1(c) 氧化鋅六重對稱之俯視圖[50]

2-1-2 氧化鋅發光機制

氧化鋅的激發帶(emission band)可以分為下列幾種：紫外光區(UV emission, 3.3 eV)、綠光區(green emission, 2.34 eV)、紅光區(red emission, 1.62 eV)[4]，一般來說 UV emission 是直接關係到發光材料自身(intrinsic)的發光性質，而綠光發光(green emission)是受到氧化鋅薄膜結晶品質好壞的影響，因此目前是以這兩種的激發帶較常被研究，其發光機制分別探討如下：

(1) UV emission

氧化鋅的 UV emission 主要有兩種：一種為 band-to-band emission [5]，原理為外加能量將價帶中的電子激發至導帶，而由於激發態中的電子不穩定，因此電子易由導帶掉回價帶而能量的釋放以光的形式放出。另一種則為激子發光(exciton emission) [6]，由於氧化鋅的激子結合能相當高，因此室溫下的激子可穩定存在而不易分離，exciton emission 是藉由激子的躍遷而達到光的激發。除了激子會影響激發光外，材料的結晶性質與內部應力均會影響 UV emission 的強度[5]。

(2) Green emission

Green emission 又稱 deep-level emission，其發光因素之今仍眾說紛紜；歸納得到可能的原因為材料本質的缺陷與雜質元素，例如氧空缺(V_{O}^{-1}, V_{O}^{-2})、鋅原子空缺(V_{Zn})、間隙型鋅缺陷(Zn_i)、間隙型氧缺陷(O_i)、取代型缺陷氧缺陷(O_{Zn})。Vanheusden [7]曾經提出以單一氧化態

的氧缺陷及能帶彎曲之間的作用來解釋，其方法是利用一系列的退火溫度來觀察氧化鋅粉末的 green emission 強度與氧缺陷含量隨溫度的變化關係，發現其變化的趨勢是有相關性的，如圖 2-2 所示為 green emission 強度與氧缺陷含量之關係圖。而且又提出當能帶彎曲會在表面產生一寬度 W 的電子空乏區，圖 2-3 為能帶彎曲與 green emission 原理之間的關係圖，可用來解釋氧空缺中的電子與價帶的電洞結合激發出綠光。而近來一些研究，Fu [8] 等人發現在高氧氣氛下，綠發光強度反而增加，其實驗結果由兩個方向證實取代型缺陷氧缺陷(O_{Zn})對於發光是相關的，其一透過與氧分壓有關的反應方程式推測可能的因素只有三個，分別為 V_{Zn} 、 O_i 、 O_{Zn} 。其二由圖 2-4 得知與綠發光能量(2.36~2.38eV)相近的為 O_{Zn} (2.38eV)與 O_i (2.28eV)，但因氧原子的離子半徑太大，欲產生 O_i 之反應自由能太高，所以產生 O_i 的機率太小，因此唯一的可能為 O_{Zn} 造成的。

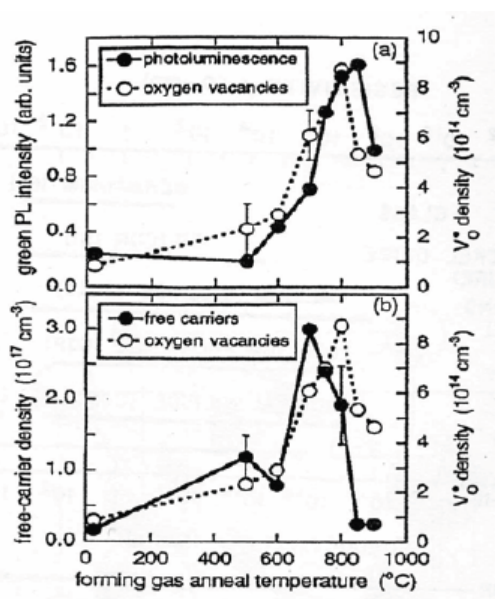


圖 2-2 氧化鋅 green emission 強度與單一氧空缺 V_0^* 的數量和自由載子濃度隨溫度變化關係圖。[7]

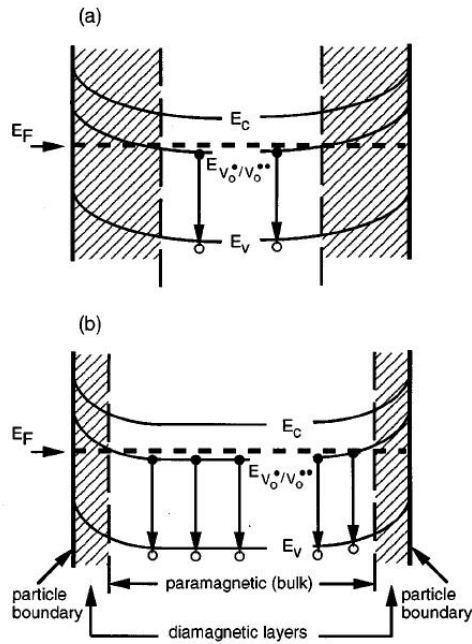


圖 2-3 氧化鋅晶粒之能帶橫切面圖(a)低自由載子濃度，(b)高自由載子濃度。圓圈與箭頭的組合代表電子電洞對的中和並放出綠光。[7]

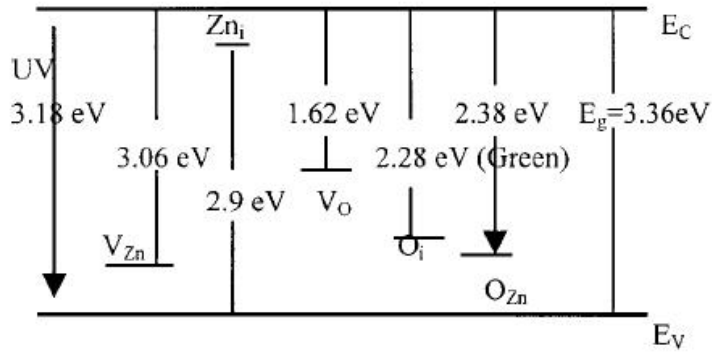


圖 2-4 存在於氧化鋅內可能缺陷之能階圖[8]

2-1-3 氧化鋅製備方法[9]

製備氧化鋅薄膜的方法很多，其中包含包括熱蒸鍍法(thermal evaporation)、熱氧化法(thermal oxidation)、分子束磊晶(Molecular beam epitaxial, MBE)、脈衝雷射沉積(plused laser deposition, PLD)、溶凝膠法(sol-gel)、金屬有機化學氣相沉積(MOCVD)、射頻濺鍍(RF-sputtering)、原子層沉積(ALD)。藉由不同製備方法可以得到不同的型態的氧化鋅，以一維奈米結構為例，熱蒸鍍法、濺鍍法、金屬有機化學氣相沉積法為主要製備方法，若要獲得高品質的 ZnO 薄膜，以分子束磊晶、雷射脈衝沉積、射頻濺鍍、金屬有機化學氣相沉積法為主。



2-2 YSZ 材料

YSZ(yttria-stabilized zirconia)，又稱做 Fianite，為 Y_2O_3 加入 ZrO_2 所形成的固溶相，材料性質隨著 Y_2O_3 的含量而變，本實驗所使用 Y_2O_3 含量為 13%，螢石(fluorite)結構(CaF_2 ，C1)，空間群(space group) $Fm\bar{3}m$ ，晶體結構為立方晶，晶體結構如圖 2-5 所示，晶格常數為 5.14 Å，熔點 2780 °C，密度 5.9 g/cm³，硬度 8.7 Mohs，相對介電常數 27，能隙約為 5 eV，熱膨脹係數 $9.2 \times 10^{-6} K^{-1}$ ，熱傳導係數 $1.8 Wm^{-1}K^{-1}$ ，折射係數 2.15，透光範圍 0.4-6.5 μm，外觀無色透明[10]，在本實驗

中我們使用 YSZ 單晶基板成長高品質的 Y_2O_3 薄膜，因為 YSZ 與 Y_2O_3 同為立方晶結構，而且兩者在 $\langle 111 \rangle$ 方向的晶格差異 (lattice mismatch) 約為 3.15%。當 Y_2O_3 含量介於 4-5% 為正方晶結構 (tetragonal) 與單斜晶 (monoclinic) 的共存相；6-6.5%，晶體結構為正方晶結構與立方晶體共存； Y_2O_3 含量高於 7% 為立方晶 [11]，其晶格常數隨著鈮含量增加而變大。YSZ 可以由 skull melting 法製造。YSZ 能應用於燃料電池、氧氣偵測器、人造鑽石。

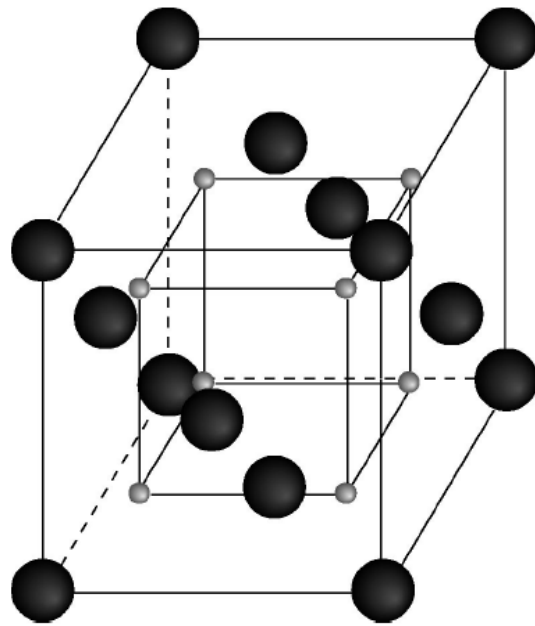


圖 2-5 YSZ (Fluorite) 結構示意圖。大圓代表 Zr^{4+} 或 Y^{3+} ，小圓代表氧離子。FCC 晶格離子為 Zr 與 Y，簡單立方晶格 (simple crystal, SC) 離子為 O 與其他空缺。[51]

2-3 GaN 材料

GaN 晶體結構與氧化鋅一樣為 wurtzite 結構，晶格常數為 $a =$

3.189 Å, $c = 5.2066$ Å, 在 GaN 晶格中 Ga 原子之位置為 $x : 0.3333$, $y : 0.6667$, $z : 0$, D-W : 0.3, Occ : 1.0; N 原子之位置為 $x : 0.3333$, $y : 0.6667$, $z : 0.377$, D-W : 0.5, Occ : 1.0, 熱膨脹係數 $\alpha_0 : 5.17 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_c : 4.55 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。到目前為止成長磊晶氧化鋅薄膜通常在 c-plane 的 sapphire 單晶基板上成長, 不過由於氧化鋅與 sapphire 之間兩者有著很大的晶格差異(約為 18%)和熱膨脹係數的差異, 使得在 sapphire 基板上無法使用高溫成長氧化鋅薄膜, 而且成長的氧化鋅薄膜缺陷密度很高, 比較無法滿足製作高效率發光元件的薄膜品質需求, 因此選擇與氧化鋅低晶格差異與小的熱膨脹係數差異的基板是一個重要議題。由於 GaN 與氧化鋅具有相同的晶體結構, 而且兩者的晶格差異只有 1.8% 與微小的熱膨脹係數差異[12], 因此很容易在高品質的 GaN 基板上成長磊晶氧化鋅薄膜, 到目前為止, 越來越多的研究團隊使用 GaN 基板成長氧化鋅磊晶薄膜[13-15], 可見使用 GaN 基板成長氧化鋅薄膜有其研究的價值。

表 2-1 用於成長氧化鋅的基材性質

Material	Crystal structure	Lattice parameters		Thermal-expansion coefficient, α (K^{-1})
		a (Å)	Lattice mismatch (%)	α_a (10^{-6}) α_c (10^{-6})
ZnO	Hexagonal	3.252	...	2.9
		5.213		4.75
GaN	Hexagonal	3.189	1.8	5.17
		5.185		4.55
AlN	Hexagonal	3.112	4.5	5.3
		4.980		4.2
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Hexagonal	4.757	(18.4% after 30° in-plane rotation)	7.3
		12.983		8.1
6H-SiC	Hexagonal	3.080	3.5	4.2
		15.117		4.68
Si	Cubic	5.430	40.1	3.59
ScAlMgO ₄	Hexagonal	3.246	0.09	
		25.195		
GaAs	Cubic	5.652	42.4	6.0

表 2-2 氧化鋅與其他寬能帶半導體材料的比較

Material	Crystal structure	Lattice constants		Band gap energy at RT	Cohesive energy	Melting point	Exciton binding energy	Dielectric constants	
		a (Å)	c (Å)	E_g (eV)	E_{coh} (eV)	T_m (K)	E_b (meV)	$\epsilon(0)$	$\epsilon(\infty)$
ZnO	Wurtzie	3.249	5.207	3.37	1.89	2248	60	8.75	3.75
ZnS	Wurtzie	3.823	6.261	3.8	1.59	2103	39	9.6	5.7
ZnSe	Zinc blende	5.668	...	2.70	1.29	1793	20	9.1	6.3
GaN	Wurtzie	3.189	5.185	3.39	2.24	1973	21	8.9	5.35
6H-SiC	Wurtzie	3.081	15.117	2.86(ind.)	3.17	>2100	...	9.66	6.52

2-4 MOCVD 法成長氧化鋅

MOCVD (Metal-organic chemical vapor deposition) 又稱 MOVPE (Metal-organic vapor phase epitaxy) 亦屬於 CVD 的一種，差別在於所使用的反應物為金屬有機化合物，相較於 MBE 與 PLD 等方法 MOCVD 具有可大面積製作、成本低廉、相容於現有的半導體製作技術與設備以及容易量產等優點，使得越來越多人投入 MOCVD 成長磊晶氧化鋅薄膜的研究行列。

2-4-1 CVD 原理

化學氣相沉積(CVD)是將反應物以氣體型式通入反應腔體內進行化學反應，反應氣體在試片表面上產生化學反應，反應成生成物，其生成物藉由擴散方式沉積於基板上。基本上 CVD 反應分為氣體傳輸、熱能傳遞以及化學反應進行三個方面。圖 2-6 顯示在化學氣相沉

積過程所包含的機制。典型的 CVD 反應機構可以分為五個步驟: (a) 參與反應的氣體被輸送到反應區域, 反應氣體與載氣的混合氣體稱為主氣流(main stream); (b)主氣流中的反應氣體原子以擴散方式通過邊界層(boundary layer)到達試片表面; (c)反應氣體原子吸附(adsorbed)在試片表面; (d)複雜的表面反應過程, 包括反應物化學分解(chemical decomposition)或反應、吸附原子(adatoms)在表面遷移到吸附位置(attachment site); (e)表面化學反應所產生的氣態生成物從表面分解(desorbed), 並擴散通過邊界層進入主氣流中, 再被帶離反應區域之後排出。而 MOCVD 與一般 CVD 最大的不同之處在於 MOCVD 的反應物是採用金屬有機化合物當作前驅物。



2-4-2 MOCVD 成長氧化鋅的發展與趨勢

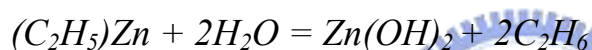
使用 MOCVD 成長氧化鋅以應用目的來區分可以分成兩個時期, 在大約 1964-1999 期間主要應用於太陽能電池透明電極、壓電元件或 SAW 濾波器。在 1998 之後, 光電元件廣泛的應用, 使得對於磊晶薄膜品質的要求相對的提高, 以 MOCVD 成長氧化鋅的論文數目在 1998 年後顯著的增加。對於鋅前驅物的選擇主要以 DEZn ($(C_2H_5)_2Zn$)、DMZn ($Zn(CH_3)_2$)、zinc propionate ($Zn(CH_3COO)_2$)、zinc acetate ($Zn(CH_3COO)_2$)、zinc acetylacetonate ($Zn(acac)_2$, $Zn(C_5H_7O_2)_2$)。

氧來源則有 O₂、CO₂、H₂O、alcohols、acetone、H₂O₂、N₂O、NO₂、NO、C₄H₄O、C₄H₈O、C₅H₁₀O、*t*BuOH、*i*-PrOH 等[9]。除此之外，O₂、H₂O 與鋅前驅物反應性較劇烈，乙醇(alcohols)反應性適中為較好選擇，丙酮(acetone)反應性過慢。以 DEZn 為例與 O₂、H₂O、CO₂ 的反應化學式為：

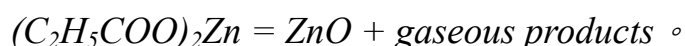
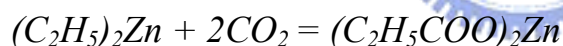
與 O₂ [16]:



與 H₂O [17]:



與 CO₂ [17]:



在第一個時期(1999 年之前)使用的基板主要為康寧玻璃、c-sapphire 及 r-sapphire，穿透率可到達 90%，電阻率 10⁻² 至 10⁸ Ω-cm，藉由摻雜 B、Al、Ga 等元素電阻率可達 2 × 10⁻⁴ 至 6 × 10⁻³ Ω-cm。第二個時期(1998 年之後)為了成長磊晶薄膜，使用 GaN/c-Al₂O₃、GaN/(111)Si、ZnO、ZnO/Si、ZnO/a-Al₂O₃、a-sapphire、c-sapphire、r-sapphire 等，此階段著重於磊晶的品質，而 rocking curve 的半高寬 (FWHM)大小為最普遍的鑑定方法。1999 年之後，發光特性開始是被

廣為研究，特別是近能帶發光的半高寬(band edge emission, donor bound exciton transition, D⁰X) [9]。

就目前所知，2002 年，Wagg [18] 等人發表於同質磊晶成長於氧化鋅單晶基材上成長之氧化鋅(0002)rocking curve FWHM 為 100 arcsec，在異質磊晶部分於 c-sapphire 上 FWHM 為 255 arcsec，於 GaN 上 FWHM = 270 arcsec，以上皆為一次成長方式。2004 年，Smith [19] 等人於 2 吋單晶氧化鋅(0001)基材上，表面的 FWHM 分佈從小於 50 arcsec 至大於 1050 arcsec。2005 年，Wang [20] 等人以高溫氧化鋅緩衝層技術於 c-sapphire 能得到 112 arcsec。2005 年，Dai [21] 等人以 AP-MOCVD 於 GaN 上能得到 182 arcsec。

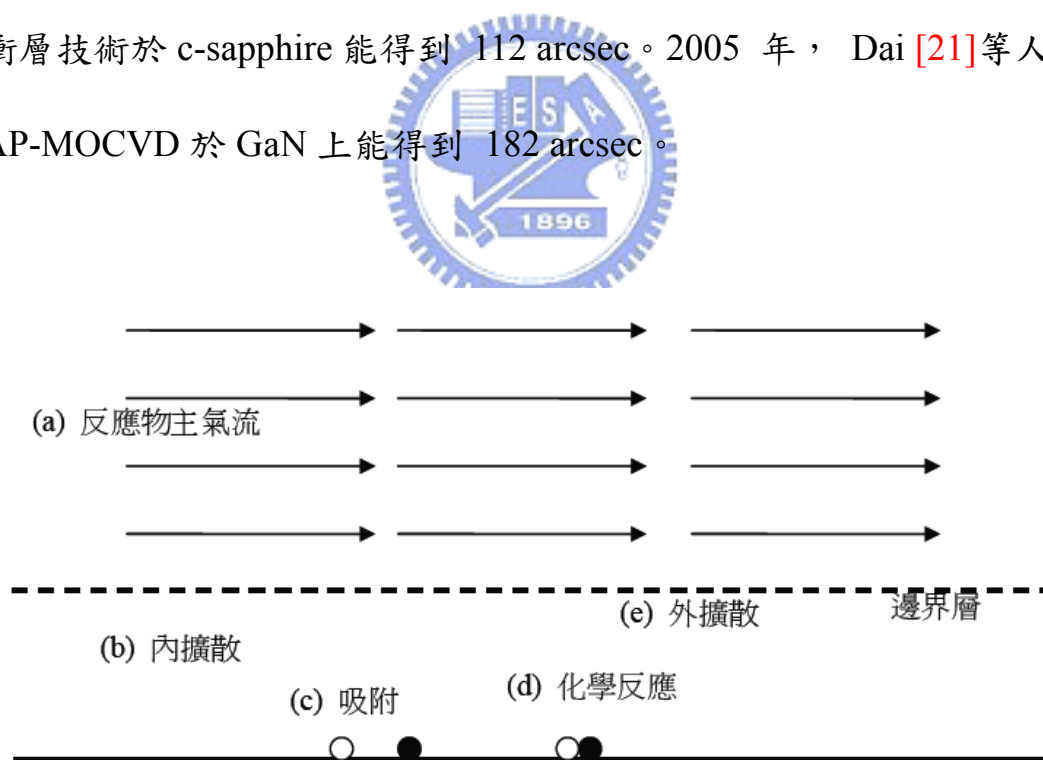


圖 2-6 化學氣相沉積之五個主要步驟: (a) 導入反應物主氣流，(b) 反應物內擴散，(c) 原子吸附，(d) 表面化學反應，(e) 生成物外擴散及移除。[52]

2-5 PLD 法成長氧化鋅

脈衝雷射濺鍍(Pulsed Laser Deposition, PLD)又稱雷射剝離沉積(laser ablation)屬於物理氣相沉積的一種。PLD 是利用位於真空腔體外高能量密度的脈衝雷射光照射在欲鍍材料的靶材表面上，使靶材的物質瞬間蒸發而沉積在基板上。圖 2-7 為一般 PLD 系統腔體之結構圖。使用 PLD 法可以成長眾多種類的材料，例如：金屬氧化物、金屬氮化物、碳化物與單純的元素薄膜。由於 PLD 具有維持沉積的薄膜與靶材有著接近的成分組成比例的優點，因此 PLD 法很適合製作三元甚至是四元的化合物。脈衝雷射鍍膜製程中有幾個重要的實驗參數影響到沉積出來的薄膜品質，重要參數為：基板溫度(T_s)、脈衝雷射之能量密度(excimer laser energy density)、蒸鍍時氧氣分壓(P_{O_2})、蒸鍍雷射的重複率(repetition rate)、以及基板品質與種類。

(1) 基板溫度(T_s)：基板的溫度決定了蒸鍍其上粒子的移動率(mobility)，此影響了蒸鍍到基板上的粒子能否從基板上獲得足夠的能量以致在基板表面重新排列到適當位置而獲得最佳的晶體結構。

(2) 脈衝雷射之能量密度(excimer laser energy density)：雷射之能量密度則決定了從靶材濺鍍出粒子的成分與組成比例，以一般沉積氧化物來說，許多研究指出最佳的能量密度範圍大略在 1 J/cm^2 至 5 J/cm^2 之間。

(3) 蒸鍍時氧氣分壓(P_{O_2})：因為在濺鍍的過程中，因鍍膜環境高溫的緣故，導致濺鍍出來之粒子的氧氣容易散失掉，而導致沉積的氧化物薄膜中氧的比例不足，因此適當的氧氣補充在沉積氧化物薄膜上是必須的。

(4) 雷射的重複率(repetition rate)：蒸鍍時脈衝雷射的重複率則與薄膜的結晶速率有關，通常來說蒸鍍速率以每秒數個埃為佳。較高的重複率濺鍍出來的粒子團較大，而較低的重複率濺鍍出來的粒子團較小，因此使用較合適的重複率來沉積薄膜，會得到較為適當的沉積速率，進而獲得較好的薄膜品質。

(5) 基板品質與種類：基板品質的選用與表面的清潔度也重要，基板表面的清潔與平整對於成長磊晶薄膜是很重要的。至於基板種類的選擇，則是選擇晶格常數、晶體結構、熱膨脹係數與欲鍍薄膜相近的基板，這樣會使鍍膜實驗的變因更加簡化。

在 PLD 的機制中，由於雷射光在靶材上的撞擊，造成一系列的反應過程，包括材料熔損(ablation)、熔化(melting)、汽化(evaporation)、與激發(excitation)、離子化(ionization)產生電漿(plasma)，最後物質到基板上形成薄膜。PLD 機制主要可分為下列幾個階段：

(1) 靶材表面之吸收、熔化與汽化：當雷射功率密度的雷射光大於靶材的光破壞閾值(damage threshold)，靶材表面因吸收光子而產生熔

化、汽化。

- (2) 電漿產生：汽化的物質繼續與雷射光作用產生游離的離子與電子，並且產生電漿(plasma)。
- (3) 電漿射出：產生的電漿以靶材的平面法向量方向噴出，形成火光(plume)。
- (4) 電漿沉積：飛行一段距離的電漿開始附著在基板表面上。
- (5) 薄膜形成：粒子最後撞擊基板表面，失去動能而吸附在基板表面，重新堆疊鍵結成薄膜。

PLD 在 1980 年代開始被大量使用於沉積高溫超導薄膜，由於使用 PLD 法成長的薄膜品質佳而且化學計量比準確，因此也開始應用於沉積其他氧化物、氮化物薄膜。到目前為止，已有許多的研究團隊使用 PLD 法成長出高品質的氧化鋅薄膜。在使用 sapphire 單晶基板方面，Kaidashev [22] 等人在(0001)sapphire 單晶基板上使用 PLD 得到最好的(0002)氧化鋅 rocking curve FWHM 為 256 arcsec；而 Ohkubo [23] 等人在(0001)sapphire 單晶基板上使用 laser MBE 得到(0002)氧化鋅 rocking curve FWHM 為 14 arcsec。在 LiGaO₂ 單晶基板方面，Liu [24] 等人在 LiGaO₂ 單晶基板上使用 PLD 得到(0002)氧化鋅 rocking curve FWHM 為 768.8 arcsec。在 ScAlMgO₄ 基板方面，Tamura [25] 等人可以得到氧化鋅 rocking curve FWHM 為 39 arcsec。在 GaN 基板方面，

Vispute [26] 等人可以得到氧化鋅 rocking curve FWHM 為 180 arcsec。可見使用 PLD 大多還是在 c 面的 sapphire 上才能成長高品質的氧化鋅磊晶薄膜，不過日本 Kawasaki 教授研究團隊可以在低晶格差異的 ScAlMgO_4 基板上成長高品質的氧化鋅薄膜，為選擇成長基板提供另一個很好的選擇。

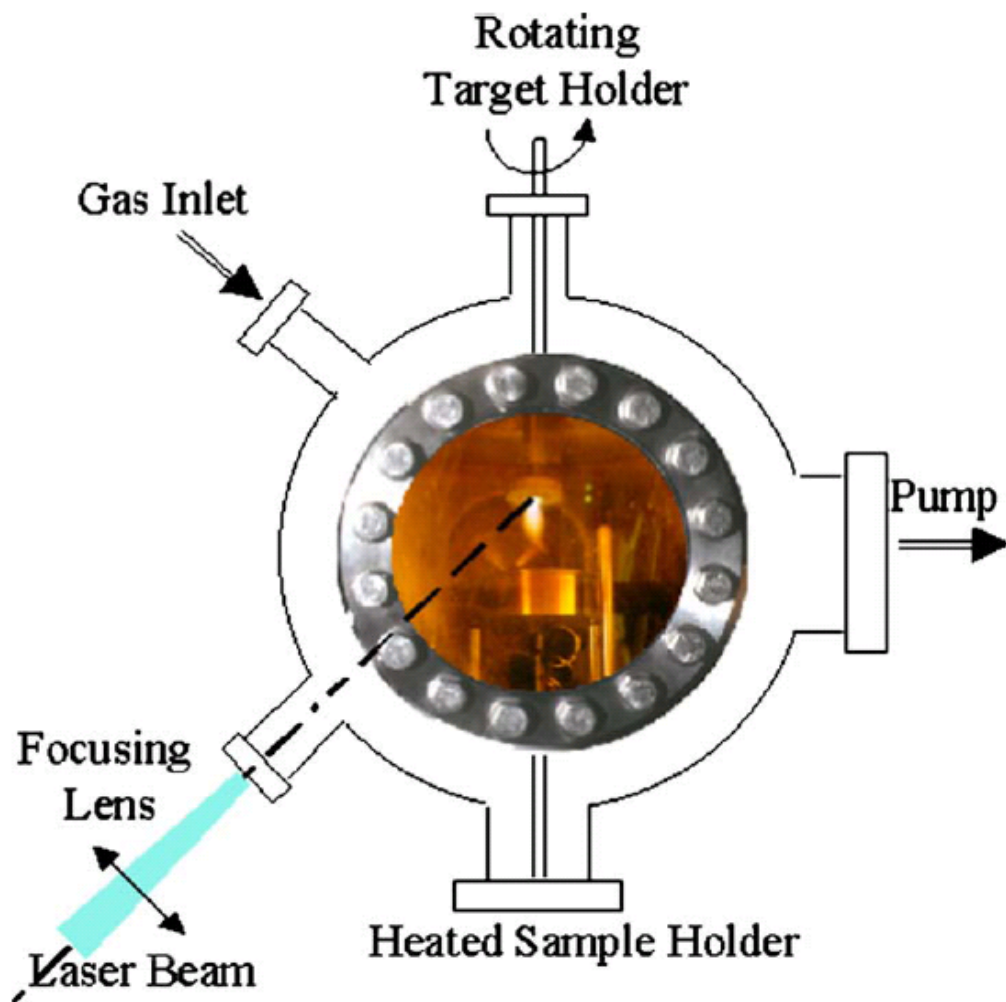


圖 2-7 一般 PLD 系統之腔體結構圖[9]

2-6 ALD 法成長氧化鋅

2-6-1 ALD 原理

ALD (atomic layer deposition) 又稱 ALE (atomic layer epitaxy) 亦屬於 CVD 的一種，ALD 反應藉由交替通入前驅物與低反應氣體，在試片表面吸附並與試片表面產生化學反應，不過在 ALD 使用的前驅物反應性通常比一般 CVD 來的高，因此成長所需要的活化能較低，所以一般來說 ALD 的製程溫度較一般 CVD 的製程溫度來的低。對於二元化合物 AB 的成長，在鍍膜的過程中依序通入前驅物 A、清潔氣體(purging gas)、前驅物 B、清潔氣體，這樣即完成一次反應循環。在每次通入前驅物時皆使表面達成飽和狀態，前驅物均勻披覆並且化學吸附在表面上或者與表面原子反應形成單一層鍵結緊密的原子層，在 ALD 製程 window 的條件下，可以製作大面積精準控制薄膜厚度而且披覆性極佳的平坦薄膜，其成長膜厚僅與反應循環次數有關。ALD 此名稱是由芬蘭科學家 Suntola 博士與其研究團隊首先提出的，約在 1970 年代被提出此構想然後有實作的結果報導，到了 1980 年代由 suntola 博士首先量產化應用於顯示器上，之後 ALD 大多製作應用於平面顯示器之多晶 ZnS:Mn 發光材料以及非晶質 Al₂O₃ 絕緣材料，近年來積體電路元件尺寸日益微小化，對於成長超薄薄膜與高深寬比的需求增加，ALD 的成長速率緩慢不再是缺點，因此 ALD 的優

點詳列如下：1.可以準確的控制薄膜厚度；2.可大面積成長，可一次成長相當多數量；3.對於不穩定固態前驅物的蒸發速率也是可以容許的；4.有很好的再現性；5.對於高深寬比的凹槽或尖銳的表面可以成長的相當均勻；6.可在低溫下成長高品質的薄膜；7.可以成長多層材料或超晶格結構。當 ALD 成長出的薄膜為多晶材料時其表面通常較粗糙，因為成長過程包含成核階段類似於一般 CVD 的成長模式，即成長過程不符合 ALD 機制，因每一個循環成長的厚度不足一個原子層。而當成長出的薄膜為磊晶或非晶質時，其表面通常為光滑平整[27]。



2-6-2 ALD 法成長氧化鋅之發展

在使用 ALD 成長氧化鋅的初期，大多是成長非晶質或是多晶的氧化鋅薄膜，多應用於壓電材料、SAW 元件與透明導電電極方面，這些應用並不需要高品質的氧化鋅薄膜。由於 ALD 成長的機制無法在較高的溫度中操作，所以大多 ALD 的反應均是在低溫的狀況進行，一般來說成長溫度低也比較無法成長品質較佳的薄膜，因此近幾年也鮮少有使用 ALD 成長磊晶氧化鋅薄膜的文獻發表。在 ALD 成長氧化鋅的文獻中，以 DEZn 為最常使用之鋅前驅物，其次為 DMZn，而氧的來源多採用 H₂O，除了典型的熱反應式 ALD 之外，也有研究

提出使用 UV 照射[28]以及施加電場[29]輔助成長之 ALD 成長，而一般 ALD 的操作溫度範圍約在 100~300 °C [30]，而且反應速率隨著溫度升高而有降低的趨勢，單一循環成長速率以氧化鋅(0002)面來說約為 0.26 nm [31]。到目前為止很少有使用 ALD 成長氧化鋅薄膜的文獻，Saito [32]等人以 ALD 方法在 GaN 基板上成長出氧化鋅磊晶薄膜，其(0002)面 rocking curve FWHM 為 370 arcsec。此外 Kopalko [33]等人也以 ALD 在 GaN 基板上成長出高品質的氧化鋅薄膜，(0002)面 rocking curve FWHM 為 650 arcsec。因此要以 ALD 成長出磊晶氧化鋅薄膜，成長的基板要選用 GaN 才有可能，至於其他單晶基板到目前為止並沒有人成功成長出高品質氧化鋅薄膜。



表 2-3 ALD 的成長特性及優點說明表

ALD 的成長特性	ALD 的優點
<p>1. 自我侷限機制，薄膜厚度只與成長循環次數有關，且不需要相當均質的反流場，可以控制精確的材料成份。</p> <p>2. 獨立控制反應氣體，沒有氣相的反應，足夠的時間去完成每一個反應循環。</p> <p>3. 製程溫度的容許範圍(process window)相當寬，不同的材料可以在相似的製程條件下。</p>	<p>1. 準確的控制薄膜厚度。</p> <p>2. 可大面積成長，可一次成長相當多數量，具有相當好的一致性。</p> <p>3. 對於不穩定固態前驅物的蒸發速率也是可以容許的。</p> <p>4. 再現性佳。</p> <p>5. 對於高深寬比的凹槽或尖銳的表面可以成長的披覆相當均勻之薄膜。</p> <p>6. 可在低溫下成長高品質的薄膜。</p> <p>7. 易於控制多層材料或超晶格的成長。</p>

2-7 研究動機

氧化鋅是極有潛力之光電半導體材料，因此如何將其量產化之製作成光電元件，除了需要高品質磊晶薄膜與 p-type 磊晶薄膜之外，與現今成熟的 Si 半導體製程技術整合在一起，將磊晶氧化鋅薄膜與 Si IC 結合在一起，成為一個功能性的光電元件，是一個值得深入研究的課題。在以上的討論中，不管以任何的鍍膜技術(MBE、MOCVD、PLD 或者是 RF sputtering)一般無法直接在 Si 單晶基板上成長高品質氧化鋅磊晶薄膜，其原因在於在成長氧化鋅的過程中，很容易會在氧化鋅與 Si 的界面上形成一層非晶質的 SiO_x 或者是 silicate 和 silicide 化合物[34]，導致無法在 Si 上成長出品質良好的氧化鋅薄膜。為了因應此種情況，大部分的文獻都是先在 Si 基板上成長一層緩衝層(buffer layer)然後再接續成長氧化鋅薄膜，一方面可以避免界面層的影響，另一方面可以藉由緩衝層減低因晶格差異所存在 strain 的影響。一般使用的緩衝層可分為同質緩衝層(homo-buffer)與異質緩衝層(hetero-buffer)，所謂同質緩衝層就是使用本身氧化鋅的緩衝層，通常此氧化鋅緩衝層為低溫成長的氧化鋅薄膜(low temperature buffer, LT-buffer)，而異質緩衝層就是使用其他種類化合物、金屬薄膜當作緩衝層。選擇合適的緩衝層主要的考量在於緩衝層與氧化鋅的晶格差異大小、緩衝層是否具有很好的化學熱穩定性、緩衝層與氧化鋅在高溫

狀態是否會互相反應等等考慮的因素。接下來就簡單介紹一般文獻在 Si 基板上最常使用的緩衝層材料與實際成效：

(1) 氧化鋅緩衝層：Yan [35]等人先在 Si 基板上成長一層低溫(300 °C)

氧化鋅的緩衝層，此低溫氧化鋅緩衝層對於後續成長的氧化鋅在結晶品質與發光性質有顯著的改善。Ogata [36]等人也是在 Si 基板上先成長低溫氧化鋅緩衝層，然後將緩衝層在 800 °C 進行退火改善氧化鋅緩衝層的品質，此作法對於後續成長的氧化鋅薄膜在晶體品質與發光性質方面有明顯的改善。對於使用氧化鋅本身的緩衝層有著無晶格差異與完全無互相反應的問題，因此很多的文獻都是使用氧化鋅緩衝層來克服在 Si 上成長氧化鋅的問題，不過大多多的氧化鋅緩衝層都在低溫成長，因為是低溫成長，所以緩衝層表面大多為平整，但是晶體品質略嫌不足，因此低溫緩衝層會先經過熱處理之後再接續成長主要的氧化鋅層。

(2) 金屬材料緩衝層：一般使用金屬薄膜材料當作緩衝層，大多選擇

與氧化鋅晶體結構相近、而且熱穩定佳不易與氧化鋅產生化合反應以及能夠防止 Si 基板事先氧化的問題之金屬薄膜，因此大部分的文獻使用 Zn [37]、Ti [38]以及 Ru [39]等等金屬材料當作緩衝層。這些的金屬材料都具有與氧化鋅相同的 Hexagonal 結構，而且與氧化鋅也不會產生反應，文獻都指出經過這些金屬薄膜當作緩

衝層之後，對於氧化鋅薄膜的品質有著很大的改進，而且經過分析這些金屬薄膜對於抑制 Si 基板氧化的問題有很好的成效，所以金屬緩衝層也是一個能夠克服問題的方法。

(3) 氧化物緩衝層：在氧化物緩衝層選擇方面，MgO 與 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 為主要使用的緩衝層材料。Fujita [40] 等人使用 MgO 當作緩衝層明顯改善氧化鋅在 Si 基板上成長的品質而 PL 發光性質亦有改善的效果。此外 Kumar [41] 等人使用 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 材料當作緩衝層，選擇的原因為 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是 hausmannite 結構($a_0 = 7.95 \text{ \AA}$ ， $c_0 = 7.79 \text{ \AA}$)，磊晶的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(111)$ 薄膜與 Si(111) 晶格差異只有 2.4 % [42]，因此 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 很容易在 Si 基板上成長磊晶薄膜。而使用 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 當作緩衝層的確對後續成長的氧化鋅薄膜有著明顯的助益。

(4) 其他化合物緩衝層：另外最常使用的緩衝層材料為 ZnS 與 GaN，ZnS、GaN 與氧化鋅屬於相同的 HCP 晶體結構，因此在結構上很適合作為緩衝層。由於 Yoo [43] 等人曾經發表在 Si 基板上成長出磊晶的 ZnS 薄膜，因此 Onuma [44] 等人利用此結果使用 ZnS 當作氧化鋅成長在 Si 的緩衝層，其結果顯示(0002)面的 rocking curve 半高寬值由沒有緩衝層的 0.19° 降低至有 ZnS 緩衝層的 0.16° ，而且由 PL 光譜顯示在加入 ZnS 緩衝層之後氧化鋅薄膜中的缺陷減少，這代表 ZnS 緩衝層的加入對於氧化鋅品質有很顯著的增進。

此外 Nahhas [45] 等人使用 GaN 做為緩衝層，在本章第三節有提及 GaN 與氧化鋅具有相同的晶體結構、相近的晶格常數與熱膨脹係數，因此氧化鋅很容易在 GaN 上成長出磊晶薄膜，不過由於在 Si 基板上成長 GaN 的技術尚未成熟，因此較少的文獻報導使用 GaN 材料當作氧化鋅成長在 Si 基板上的緩衝層材料。

由以上的討論可以得知直接在 Si 基板上成長氧化鋅薄膜，還有很多技術上的問題需要克服，因此使用緩衝層不失一個簡單而快速的解決方法，適當的緩衝層材料的選擇是一個重要的關鍵。在本實驗中我們選擇 Y_2O_3 材料當作緩衝層，其優點為 Y_2O_3 與 Si 具有相同立方晶的晶體結構，而且兩者有著很小的晶格差異(約為 2.4 %)，同時 Y_2O_3 具有很高的化學熱穩定性。由於如此低的晶格差異，因此 Y_2O_3 很容易在 Si 基板上成長出磊晶薄膜[46, 47]，在本實驗中我們選擇 Y_2O_3 作為緩衝層，觀察氧化鋅在 Y_2O_3 上成長的情況。另外我們也使用 YSZ 單晶基板來成長高品質的 Y_2O_3 薄膜，關於 Y_2O_3 的簡介詳細敘述於第三章。在前驅物的選擇方面，DEZn 室溫為液態，其反應性過強，在操作上亦有可能發生工安意外，因此本實驗選用固態前驅物 $Zn(acac)_2$ ，其在室溫環境呈白色粉末，較 DEZn 為安定，且其價格相對亦比 DEZn 便宜許多。考慮 ALD 製作高平坦度薄膜的優勢，亦將其納入實驗範圍，期望在較 MOCVD 更低溫的條件下製作出高品質

氧化鋅磊晶薄膜。

2-8 參考文獻

- [1] Numerical Data and Functional relationships in Science and Technology. /V.22, Subvolume a. Intrinsic Properties of Group IV Elements and III-V and II-VI Compounds., Berlin: /Springer-Verlag/ 1987.
- [2] K. Maeda, M. Sato, I. Niikura, T. Fukuda, “Growth of 2 inch ZnO bulk single crystal by the hydrothermal method”, Semicond. Sci. Technol. **20** (2005) S49.
- [3] Y. Chen, D. M. Bagnall, H.-J. Koh, K.-T. Park, K. Hiraga, Z. Zhu, T. Yao, “Plasma assisted molecular beam epitaxy of ZnO on c-plane sapphire: Growth and characterization”, J. Appl. Phys. **84** (1998) 3912.
- [4] 陳彥宏，國立清華大學材料科學與工程學系碩士論文，2001
- [5] D. R. Vij, N. Singh, “ Luminescence and Related Properties of II -VI Semiconductors ” Nova Science Publishers, N. Y., 1998.
- [6] X. T. Zhang, Y. C. Liu, Z. Z. Zhi, J. Y. Zhang, Y. M. Lu, D. Z. Shen, W. Xu, X. W. Fan, X. G. Kong, “Temperature dependence of excitonic luminescence from nanocrystalline ZnO films”, J. Lumin. **99** (2002) 149.
- [7] K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, D. R. Tallant, J. A. Voigt, B. E. Gnade, “Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO

- phosphor powders”, J. Appl. Phys. **79** (1996) 7983.
- [8] B. X. Lin, Zhuxi Fu, Yunbo Jia, “Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates”, Appl. Phys. Lett. **79** (2001) 943.
- [9] R. Triboulet, J. Perrière, “Epitaxial growth of ZnO films“, Prog. Crystal Growth Character.Mater. **47** (2003) 65.
- [10] <http://www.crystec.de/daten/ysz.pdf>
- [11] F. Parmigiani, L. E. Depero, L. Sangaletti, G. Samoggia, “An XPS study of yttria-stabilised zirconia single crystals”, J. Elec. Spectro. Relat. Phenom. **63** (1993) 1.
- [12] B. M. Ataev, W. V. Lundin, V. V. Mamedov, A. M. Bagamadova, E. E. Zavarin, “Low-pressure chemical vapour deposition growth of high-quality ZnO films on epi-GaN/ α -Al₂O₃”, J. Phys.: Condens. Matter **13** (2001) L211.
- [13] J. M. Pierce, B.T. Adekore, R.F. Davis and F.A. Stevie, “Growth of dense ZnO films via MOVPE on GaN(0001) epilayers using a low/high-temperature sequence”, J. Crystal Growth **277** (2005) 345.
- [14] H.-J. Ko, Y. Chen, S.-K. Hong, T. Yao, “MBE growth of high-quality ZnO films on epi-GaN”, J. Crystal Growth **209** (2000) 816.
- [15] R. D. Vispute, V. Talyansky, S. Choopun, R. P. Sharma, T. Venkatesan, M. He, X. Tang, J. B. Halpern, M. G. Spencer, Y. X. Li, L. G. Salamanca-Riba, A. A. Iliadis, K. A. Jones, “Heteroepitaxy of ZnO on GaN and its implications for fabrication of hybrid optoelectronic devices”, Appl. Phys. Lett. **73** (1998) 348.
- [16] S. K. Gandhi, R. J. Field, J. R. Shealy, “Highly oriented zinc oxide films grown by the oxidation of diethylzinc”, Appl. Phys. Lett. **37**

- (1980) 449.
- [17] C.K. Lau et al., “Growth of epitaxial ZnO thin films by organometallic chemical vapor deposition”, *J. Electrochem. Soc.* **127** (1980) 1843.
- [18] A. Waag et al., “ZnO metal organic vapor phase epitaxy: Present state and prospective application in optoelectronics and spin electronics”, *Adv. in Solid State Phys.* **42** (2002) 81.
- [19] T.P. Smith, H. McLean, David J. Smith and R. F. Davis, “Homoepitaxial growth of (0001)-and (000 $\bar{1}$)-oriented ZnO thin films via metalorganic vapor-phase epitaxy and their characterization”, *J. Crystal Growth* **265** (2004) 390.
- [20] L. Wang, Y. Pu, Wenqing Fang, Jiangnan Dai, Yufeng Chen, Chunlan Mo, Fengyi Jiang, “High-quality ZnO films grown by atmospheric pressure metal-organic chemical vapor deposition”, *J. Crystal Growth* **283** (2005) 87.
- [21] Jiangnan Dai, Hechu Liu, Wenqing Fang, Li Wang, Yong Pu, Yufeng Chen, Fengyi Jiang, “Atmospheric pressure MOCVD growth of high-quality ZnO films on GaN/Al₂O₃ templates”, *J. Crystal Growth* **283** (2005) 93.
- [22] E. M. Kaidashev, M. Lorenz, H. von Wenckstern, A. Rahm, H.-C. Semmelhack, K.-H. Han, G. Benndorf, C. Bundesmann, H. Hochmuth, M. Grundmann, “High electron mobility of epitaxial ZnO thin films on c-plane sapphire grown by multistep pulsed-laser deposition”, *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) 3901.
- [23] I. Ohkubo, Y. Matsumoto, A. Ohtomo, T. Ohnishi, A. Tsukazaki, M. Lippmaa, H. Koinuma and M. Kawasaki, “Investigation of

- ZnO/sapphire interface and formation of ZnO nanocrystalline by laser MBE”, *Appl. Surf. Sci.* **159/160** (2000) 514.
- [24] S. L. Liu, S. M. Zhou, Y. Z. Wang, X. Zhang, X. M. Li, C. T. Xia, Y. Hang, J. Xu, “Epitaxial growth of ZnO thin films on LiGaO₂ substrates by pulsed laser deposition”, *J. Crystal Growth* **292** (2006) 125.
- [25] K. Tamura, A. Ohtomo, K. Saikusa, Y. Osaka, T. Makino, Y. Segawa, M. Sumiya, S. Fuke, H. Koinuma and M. Kawasaki, “Epitaxial growth of ZnO films on lattice-matched ScAlMgO₄(0001) substrates”, *J. Crystal Growth* **214/215** (2000) 59.
- [26] R. D. Vispute, V. Talyansky, S. Choopun, R. P. Sharma, T. Venkatesan, M. He, X. Tang, J. B. Halpern, M. G. Spencer, Y. X. Li, L. G. Salamanca-Riba, A. A. Iliadis, K. A. Jones, “Heteroepitaxy of ZnO on GaN and its implications for fabrication of hybrid optoelectronic devices”, *Appl. Phys. Lett.* **73** (1998) 348.
- [27] Mikko Ritala, Markku Leskelä, “Atomic layer epitaxy- a valuable tool for nanotechnology“ *Nanotechnology* **10** (1999) 19.
- [28] K. Saito, Y. Watanabe, K. Takahashi, T. Matsuzawa, B. Sang, M. Konagai, “Photo atomic layer deposition of transparent conductive ZnO films”, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **49** (1997) 187.
- [29] C. H. Liu, Min Yan, Xiang Liu, Eric Seelig, R. P. H. Chang, “Effect of electric field upon the ZnO growth on sapphire(0001) by atomic layer epitaxy method”, *Chem. Phys. Lett.* **355** (2002) 43.
- [30] K. Saito, Y. Yamamoto, A. Matsuda, S. Izumi, T. Uchino, K. Ishida, K. Takahashi, “atomic layer growth and characterization of ZnO thin films”, *Phys. Stat. Sol. (b)* **229** (2002) 925.

- [31] K. Kaiya, N. Yoshii, K. Omichi, N. Takahashi, T. Nakamura, S. Okamoto, H. Yamamoto, "Atmospheric pressure atomic layer epitaxy of ZnO using a chloride source", *Chem. Mater.* **13** (2001) 1952.
- [32] K. Saito, K. Nagayama, Y. Hosokai, K. Ishida, K. Takahashi, "Effects of GaN template on atomic-layer-epitaxy growth of ZnO", *Phys. Stat. Sol. (c)* **1** (2004) 969.
- [33] K. Kopalko, M. Godlewski, J. Z. Domagala, E. Lusakowska, R. Minikayev, W. Paszkowicz, A. Szczerbakow, "Monocrystalline ZnO films on GaN/Al₂O₃ by atomic layer epitaxy in gas flow", *Chem. Mater.* **16** (2004) 1447.
- [34] J. H. Choi, H. Tabata, T. Kawai, "Initial preferred growth in zinc oxide thin films on Si and amorphous substrates by a pulsed laser deposition", *J. Crystal Growth* **226** (2001) 493.
- [35] J. F. Yan, Y. M. Lu, Y. C. Liu, H. W. Liang, B. H. Li, D. Z. Shen, J. Y. Zhang, X. W. Fan, "Improvement of the crystalline quality of the ZnO epitaxial layer on a low-temperature grown ZnO buffer layer", *J. Crystal Growth* **266** (2004) 505.
- [36] K. Ogata, S. -W. Kim, Sz. Fujita, Sg. Fujita, "ZnO growth on Si substrates by metalorganic vapor phase epitaxy", *J. Crystal Growth* **240** (2002) 112.
- [37] Z. Fu, B. X. Lin, G. H. Liao, Z. Q. Wu, "The effect of Zn buffer layer on growth and luminescence of ZnO films deposited on Si substrates", *J. Crystal Growth* **193** (1998) 316.
- [38] F. Li, D. M. Li, J. N. Dai, H. B. Su, L. Wang, Y. Pu, W. Q. Fang, F. Y. Jiang, "Effect of the initial thin Ti buffer layers on the quality of ZnO thin films grown on Si(111) substrates by MOCVD", *Superlattices*

and Microstructures **40** (2006) 56.

- [39] W. T. Lim, C. H. Lee, “Highly oriented ZnO thin films deposited on Ru/Si substrates”, *Thin Solid Films* **353** (1999) 12.
- [40] M. Fujita, N. Kawamoto, M. Sasajima, Y. Horikoshi, “Molecular beam epitaxy growth of ZnO using initial Zn layer and MgO buffer layer on Si(111) substrates”, *J. Vac. Sci. Technol. B* **22** (2004) 1484.
- [41] M. Kumar, R. M. Mehra, A. Wakahara, M. Ishida, A. Yoshida, “Epitaxial growth of high quality ZnO:Al film on silicon with a thin γ -Al₂O₃ buffer layer”, *J. Appl. Phys.* **93** (2003) 3837.
- [42] M. Ishida, I. Katakabe, T. Nakamura, N. Ohtake, “Epitaxial Al₂O₃ films on Si by low-pressure chemical vapor deposition”, *Appl. Phys. Lett.* **52** (1998) 1326.
- [43] Y.-Z. Yoo, Y. Osaka, T. Fukumura, Z. Jin, M. Kawasaki, H. Koinuma, T. Chikyow, P. Ahmet, A. Setoguchi, S. F. Chichibu, “High temperature growth of ZnS films on bare Si and transformation of ZnS to ZnO by thermal oxidation”, *Appl. Phys. Lett.* **78** (2001) 616.
- [44] T. Onuma, S. F. Chichibu, A. Uedono, Y.-Z. Yoo, T. Chikyow, T. Sota, M. Kawasaki, H. Koinuma, “Reduced defect densities in the ZnO epilayer grown on Si substrates by laser-assisted molecular-beam epitaxy using a ZnS epitaxial buffer layer”, *Appl. Phys. Lett.* **85** (2004) 5586.
- [45] A. Nahhas, H. K. Kim, J. Blachere, “Epitaxial growth of ZnO films on Si substrates using an epitaxial GaN buffer”, *Appl. Phys. Lett.* **78** (2001) 1511.
- [46] M.E. Hunter, M.J. Read, N.A. El-Marsy, J.C. Roberts, S.M. Bedair, “Epitaxial Y₂O₃ films grown on Si(111) by pulsed-laser ablation”,

- Appl. Phys. Lett. **76** (2000) 1935.
- [47] M.-H. Cho, D.-H. Ko, Y. K. Choi, I. W. Lyo, K. Jeong, T. G. Kim, J. H. Song, C. N. Whang, “Structural characteristics of Y_2O_3 films grown on oxidized Si(111) surface”, J. Appl. Phys. **89** (2001) 1647.
- [48] Pearson’s Handbook of Crystallographic Data, 4795.
- [49] A. Ohtomo, Doctor of Philosophy Thesis, “Quantum structure and ultraviolet light emitting devices based on ZnO thin films grown by laser molecular-beam epitaxy“, Tokyo Institute of technology, 2000.
- [50] T. Ohnishi, A. Ohtomo, I. Ohkubo, M. Kawasaki, M. Yoshimoto and H. Koinuma, “Coaxial impact-collision ion scattering spectroscopy analysis of ZnO thin films and single crystals”, Mater. Sci. and Eng. B **56** (1998) 256.
- [51] A. Bogicevic, C. Wolverton, “Nature and strength of defect interactions in cubic stabilized zirconia”, Phys. Rev. B **67** (2003) 024106.
- [52] 吳佳玲, “一維化鋅奈米結構成長過程之研究”, 國立交通大學材料科學與工程學系碩士論文, 2004.

第三章

PLD Y_2O_3 沉積在 Si 與 YSZ 基板上

本章節首先討論以脈衝雷射蒸鍍法(PLD)在 Si 與 YSZ 單晶基板上沉積 Y_2O_3 薄膜，此 Y_2O_3 薄膜在後續沉積氧化鋅的實驗中當作緩衝層。在本實驗中，我們為了瞭解對於在 Y_2O_3 緩衝層上氧化鋅的成長情況，因此我們必須在 Si 與 YSZ 單晶基板上找出沉積 Y_2O_3 薄膜最佳的實驗參數。在 Si 基板方面，嘗試使用(111)晶面方向的 Si 基板，改變實驗參數尋找出在 Si(111)基板上成長 Y_2O_3 薄膜最佳的品質。對於成長基板為 Si 來說，Si 與 Y_2O_3 之晶格常數分別為 5.43 Å 與 10.604 Å， $Y_2O_3(222)/Si(111)$ 與 $Y_2O_3(222)/Si(100)$ 之晶格差異(lattice mismatch)分別為 2.4%與 43.6%。此外也使用 YSZ 單晶基板作為成長 Y_2O_3 薄膜之基材，在本實驗中使用之 YSZ 基板其晶格常數為 5.14 Å，因此 $Y_2O_3(222)$ 面與 YSZ(111)面晶格差異理論值約為 3.15%，在 YSZ 上成長 Y_2O_3 並沒有像在 Si 上表面有氧化問題存在。

在 Y_2O_3 薄膜分析方面，我們使用 XRD 鑑定薄膜之晶體結構(以 θ - 2θ 模式確認薄膜晶體結構與晶粒大小，以 ω 掃描模式評估磊晶薄膜品質)，使用 AFM 鑑定薄膜表面形貌與表面粗糙度，使用橫截式 TEM 影像觀察薄膜橫截面形貌與膜厚，由界面擇區繞射(SAD)圖譜確定薄膜與基板之磊晶關係。詳細的實驗參數與試片編號列於表 3-1。

表 3-1 PLD Y_2O_3 薄膜實驗參數

* 氧氣的之來源為 O_2 之 plasma

試片編號	基板	基板溫度, °C	氧分壓 (torr)	脈衝次數 (pulses)	雷射重複率 (Hz)
Y02	Si(111)	800	10^{-3}	1500	5
Y04	Si(111)	800	10^{-2}	1500	5
Y05	Si(111)	800	10^{-4}	1500	5
Y07	Si(111)	800	10^{-1}	1500	5
Y01	Si(111)	750	10^{-3}	1500	5
Y03	Si(111)	750	10^{-2}	1500	5
Y06	Si(111)	750	10^{-4}	1500	5
Y08	Si(111)	750	10^{-1}	1500	5
Y104	Si(111)	800	10^{-1}	500	1
Y105	Si(111)	800	10^{-1}	300	1
Y106	Si(111)	800	10^{-1}	100	1
Y169	YSZ(111)	850	3×10^{-2}	5400	3
Y170	YSZ(111)	850	5×10^{-4}	5400	3
Y171	YSZ(111)	850	$*3 \times 10^{-4}$	5400	3

3-1 Y₂O₃ 材料特性簡介

Y₂O₃ 為 fluorite (bixbyite Mn₂O₃ 結構)之立方晶結構，晶格常數為 10.604 Å，空間群(space group)為 Ia $\bar{3}$ ，在 Y₂O₃ 晶格中 Y 原子之位置有兩個分別為 Y₁: x : 0.2500, y : 0.2500, z : 0.2500, Occ : 1.0 ; Y₂: x : -0.0326, y : 0, z : 0.2500, Occ : 1.0 ; 氧原子之位置為 x : 0.3911, y : 0.1519, z : 0.3806, Occ : 1.0。Y₂O₃ 結構如圖 3-1 所示。Y₂O₃ 摻雜 Eu 與 Tm 元素對於光學方面有著很大的應用，例如在製作螢光粉材料與雷射的波導管 (laser waveguides) [1]應用方面受到很大的注目。不過 Y₂O₃ 材料最重要的應用為在現今超大型積體電路(ultra-large scale integration, ULSI)中作為 gate oxide 最有潛力的候選人之一，在積體電路尺寸微小化的情況下，閘極氧化層(gate oxide)的厚度要跟著減少其厚度，然而氧化層厚度減少至某個厚度會導致 RC delay 與閘極漏電流效應越來越大，導致必須選擇比 SiO₂($\epsilon=3.9$)更高介電常數的氧化物來作為閘極氧化層以減少閘極漏電流的問題，Y₂O₃ 材料物理特性具有寬能隙(5.5 eV)、高介電係數值($\epsilon=13-17$)、很高的熱穩定性(溫度最高可到 2300 °C)、很高的機械性質強度而且與 Si 有著小的晶格差異(約為 2.4%) [2-4]等特性，也因為 Y₂O₃ 有著如此高的介電常數以及其他優越的物理特性，因此作為 Si-based 積體電路之閘極氧化層是非常適合的材料。

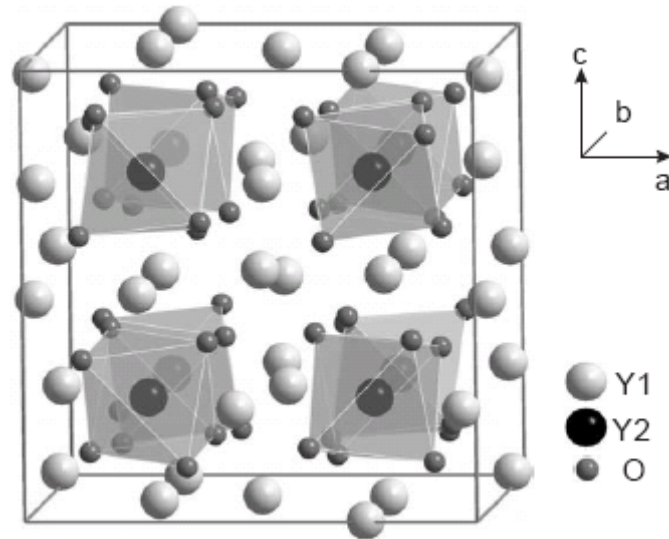


圖 3-1 Y_2O_3 之單位晶格結構示意圖[9]

3-2 脈衝雷射蒸鍍法(PLD)製程設備

脈衝雷射蒸鍍原理，主要是利用位於真空腔體外高能量密度的脈衝雷射光照射在欲鍍材料的靶材表面上，使靶材的物質瞬間蒸發而沉積在基板上。通常在很短暫的時間脈衝時間內，照射至靶材上之雷射光，因能量來不及被傳導就將靶材表面之物質釋放出。因此，脈衝雷射蒸鍍法之蒸發源不需使用加熱機構，可以抑制因為加熱時所放出之不純氣體以及成分的改變，靶材表面濺出之火花(plume)內含有欲鍍材料之原子、分子、離子、氧化物或激發態粒子等與靶材物質成分相接近之多數粒子，然後濺鍍至基板上再重新排列結晶。使用脈衝雷射蒸鍍法沉積氧化物薄膜的時候，通常在蒸鍍過程中必須通以氧氣，使鍍膜環境為氧氣氛的狀態，以補充在蒸鍍時高溫所產生氧的喪失以及

氧從薄膜中向外擴散(out-diffusion)，以維持所沉積薄膜之氧含量比例。PLD 鍍膜系統包含三個部分：

(1) 雷射光源：一般來說，對於 PLD 系統沉積薄膜來說所使用雷射源的波長大致從 200 nm 到 400 nm，在這些波長的區段裡，大多數材料的靶材具有很強的吸收。表 3-2 為市面上商業常用準分子雷射源模組與其對應之波長的列表。KrF 準分子雷射是最常使用在 PLD 鍍膜系統中，此雷射源具有高增益(high gain)此優點。然而，雖然 KrCl 準分子雷射的波長小於 KrF，但是 KrCl 雷射源是一個低增益(low gain)系統，再加上其脈衝輸出能量(output pulse energy)不足，很少被 PLD 系統所使用。因此 PLD 系統普遍使用 KrF 雷射源。在本實驗中使用的兩套 PLD 系統均是使用 KrF 的雷射源。

(2) 抗反射覆膜透鏡組：對於一個 PLD 系統而言，準分子雷射之能量密度是一個相當重要的鍍膜參數，能量密度決定了薄膜的化學計量比與品質。抗反射覆膜透鏡組的功能是收集從準分子雷射發射出來的雷射光和負責聚焦雷射光束至靶材上成一個光點，此光點的大小決定了雷射能量密度。透鏡主要是在玻璃上鍍上一層抗反射和吸收的薄膜，讓 99% 以上的雷射光通過，只有低於 1% 被反射和吸收。表 3-3 列出了一些商業用透鏡上的覆膜材料以及其對應之穿透率範圍。在本實驗中的兩套 PLD 系統所使用的透鏡組是 UV-grade fused-silica 透鏡組。

(3) 真空鍍膜腔體與真空幫浦組：交大電物所 PLD 系統的腔體是自行組裝，其腔體使用一個機械幫浦(mechanical pump)與一個渦輪分子幫浦(turbo molecular pump)可將腔體真空最高抽至 10^{-6} torr，基板加熱部分是使用鹵素燈加熱，溫度最高可加熱至 850°C 。中科院電子所 PLD 系統的腔體是商業型高真空腔體，使用一個機械幫浦和兩個渦輪分子幫浦，其中一個渦輪分子幫浦是抽主腔體的真空，另一個是抽試片交換室的真空。主腔體真空最高抽至 10^{-8} torr。基板加熱部分是使用碳化矽(SiC)加熱板，最高溫度可加熱至 1000°C 。




表 3-2 一般常用之準分子雷射與其對應之操作波長

準分子雷射	波長(nm)
F ₂	157
ArF	193
KrCl	222
KrF	248
XeCl	308
XeF	351

表 3-3 一般常用抗反射透鏡之覆膜材料以及其對應之穿透率範圍

Material	Transmittance Range (nm)
Magnesium fluoride	140~7500
Sapphire	150~5000
Calcium fluoride	150~8000
UV-grade fused silica	190~2500
Borosilicate crown glass	315~2350

3-3 PLD 之實驗步驟



在 PLD 實驗方面，主要是使用交大電物所莊振益老師實驗室自行組裝之 PLD 系統與中山科學研究院電子所購買之量產 PLD 系統，兩者 PLD 系統所使用雷射來源都是 KrF 雷射(波長為 248 nm)，電物所的 PLD 系統主要是在製作 $Y_2O_3/Si(111)$ 和 $Y_2O_3/Si(100)$ 試片，中科院電子所的 PLD 系統主要是製作 $Y_2O_3/YSZ(111)$ 試片。靶材是使用 Y_2O_3 陶瓷靶(純度 99.99%)，靶材燒結密度為 85%以上。氧的來源是使用超高純度(99.999%)的氧氣。

PLD Y_2O_3 在 Si 基板上之實驗步驟

使用 PLD 在 Si(111)基板上沉積 Y_2O_3 薄膜是使用交大電物所之

PLD 系統。首先，將 4 吋 Si(111)與 Si(100)晶圓切割成 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 大小之試片，接著經過試片清潔步驟：1. 試片置於 HCl 與 di-water 混合溶液(1:150)使用超音波震盪 10 分鐘； 2. 使用 di-water 沖洗 5 分鐘，然後用氮氣槍吹乾試片； 3. 試片浸泡於 HF 中 5 分鐘；4. 使用 di-water 沖洗 5 分鐘，然後用氮氣槍吹乾試片； 5. 最後浸入 HF 溶液中 30 秒，試片拿出使用銀膠直接黏於試片基座上放入鍍膜腔體抽真空，進行鍍膜實驗。使用機械幫浦與渦輪分子幫浦將腔體背景壓力抽至 10^{-6} torr，接著從室溫升溫至 800°C ，等溫度升至 800°C 之後，在 800°C 持溫 30 分鐘以進行試片表面的清潔。沉積 Y_2O_3 薄膜實驗參數使用：1. 基板溫度 750°C ~ 800°C ； 2. 氧氣分壓範圍 1×10^{-1} ~ 1×10^{-4} torr； 3. 雷射來源重複率 1~5 Hz； 4. 雷射脈衝次數 1500 次；5. 雷射 power density 為 $2.5\sim 3 \text{ J/cm}^2$ 。待鍍膜完畢，基板溫度降至室溫，將試片取出進行分析。

PLD Y_2O_3 在 YSZ(111)基板上之實驗步驟

使用 PLD 在 YSZ(111)基板上沉積 Y_2O_3 薄膜是使用中山科學研究院電子所 PLD 系統。使用 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 大小的 YSZ(111)基板，YSZ 試片的清潔的步驟為：1. 置於丙酮中用超音波震盪 10 分鐘；2. 氮氣槍吹乾； 3. 置於甲醇中用超音波震盪 10 分鐘；4. 氮氣槍吹乾。將清潔完畢的

YSZ 試片放入鍍膜腔體中，將腔體的背景壓力抽至 10^{-8} torr，接著將基板溫度升至 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，在 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 持溫 30 分鐘進行試片表面的清潔。沉積 Y_2O_3 薄膜的實驗參數為：1. 基板溫度 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；2. 氧氣分壓 30 mtorr、 5×10^{-4} torr 與 O_2 Plasma 分壓 3×10^{-4} torr (產生 O_2 電漿條件：plasma power 40 mA，anode voltage 400 V，emission current 1 mA)；3. 雷射來源重複率 3 Hz；4. 鍍膜時間 1800 秒。待鍍膜完畢，等基板溫度降至室溫即可將試片取出進行後續的分析。

3-4 PLD Y_2O_3 薄膜在 Si(111)基板之結果與討論

在本章節中將探討使用 PLD 法成長 Y_2O_3 薄膜於 Si(111)單晶基板之薄膜晶體方向與晶體品質。我們將成長溫度與氧氣分壓作為實驗的參數，成長溫度為 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 與 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；氧氣分壓為 1×10^{-4} 、 1×10^{-3} 、 1×10^{-2} 、0.1 torr，從這些實驗參數中尋找出成長 Y_2O_3 薄膜之最佳實驗條件。在薄膜分析方面，我們主要以 θ - 2θ 模式 XRD 繞射圖譜分析其晶體結構與品質。

θ - 2θ 模式 XRD 分析

圖 3-2 為 Y07(基板溫度 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、氧壓 0.1 torr)、Y08(基板溫度 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、氧壓 0.1 torr)試片之 θ - 2θ 模式 XRD 繞射圖譜，扣除 Si(111)晶面的訊號，兩者都顯示出一個很強的 $\text{Y}_2\text{O}_3(222)$ 晶面峰值與一個微

弱的 $Y_2O_3(444)$ 晶面峰值，這顯示出成長出來的 Y_2O_3 薄膜具有高順向性 $\langle 111 \rangle$ 的方向，Y07 之 $Y_2O_3(222)$ 峰值的半高寬經由分析之後為 0.164° ，Y08 為 0.171° 。

圖 3-3 為 Y04($800^\circ C$ 、 1×10^{-2} torr)與 Y03($750^\circ C$ 、 1×10^{-2} torr)試片之 θ - 2θ 模式 XRD 繞射圖譜，兩者顯示出一個很強的 $Y_2O_3(222)$ 晶面峰值與一個微弱的 $Y_2O_3(444)$ 晶面峰值，顯示出成長出來的 Y_2O_3 薄膜具有高順向性 $\langle 111 \rangle$ 的方向，Y04 之 $Y_2O_3(222)$ 峰值的半高寬為 0.205° ，Y03 為 0.253° 。

圖 3-4 為 Y02($800^\circ C$ 、 1×10^{-3} torr)與 Y01($750^\circ C$ 、 1×10^{-3} torr)試片之 θ - 2θ 模式 XRD 繞射圖譜，兩者顯示出一個很強的 $Y_2O_3(222)$ 晶面峰值與一個微弱的 $Y_2O_3(444)$ 晶面峰值，顯示出成長出來的 Y_2O_3 薄膜具有高順向性 $\langle 111 \rangle$ 的方向，Y02 之 $Y_2O_3(222)$ 峰值的半高寬為 0.216° ，Y01 為 0.262° 。

圖 3-5 為 Y05($800^\circ C$ 、 1×10^{-4} torr)與 Y06($750^\circ C$ 、 1×10^{-4} torr)試片之 θ - 2θ 模式 XRD 繞射圖譜，兩者也顯示出一個很強的 $Y_2O_3(222)$ 晶面峰值與一個微弱的 $Y_2O_3(444)$ 晶面峰值，顯示出成長出來的 Y_2O_3 薄膜具有高順向性 $\langle 111 \rangle$ 的方向，Y05 之 $Y_2O_3(222)$ 峰值的半高寬為 0.222° ，Y06 為 0.270° 。

由 XRD 繞射圖譜的結果可知，八種不同實驗條件的試片都是成

長出具有高順向性(111)晶面的 Y_2O_3 薄膜，然而對照其個別 Y_2O_3 (222) 面峰值半高寬可以得知 Y07 試片(基板溫度 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 、氧壓 0.1 torr)之半高寬為最小，這代表在基板溫度為 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 、氧壓為 0.1 torr 成長的 Y_2O_3 薄膜品質最佳。圖 3-6 分別為在固定基板溫度 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 的情況下，氧分壓對 Y_2O_3 (222)面 FWHM 值的趨勢圖。由各個試片 Y_2O_3 (222)面半高寬我們也觀察到趨勢，當成長溫度越高、氧分壓固定的情況下成長的情況會越好，當越高氧分壓、固定基板溫度的情況下成長的薄膜品質較佳，因此在本實驗中在高溫($800\text{ }^\circ\text{C}$)、高分氧壓(0.1 torr)的實驗參數下可以得到品質較佳的 Y_2O_3 薄膜。在後續成長 Y_2O_3 緩衝層於 Si 基板的實驗中，此成長參數為主要實驗參數。

此外我們也針對 Y_2O_3 薄膜表面粗糙度量測作了一系列的實驗，使用 1 Hz 的雷射重複率，脈衝次數分別為 500 次、 300 次、 100 次，基板溫度為 $800\text{ }^\circ\text{C}$ ，氧分壓固定為 0.1 torr 。在本實驗中我們將雷射重複率由 5 Hz 調整為 1 Hz ，由於雷射的重複率會直接影響到薄膜沉積速率，高重複率濺鍍出來的分子團較大，低重複率濺鍍出來的分子團較小，因此我們使用較低的雷射重複率降低沉積速率，藉此達到比較平整的薄膜表面，在此我們使用 AFM 觀察表面形貌與確認表面粗糙度，詳細的實驗參數列於表 3-1。圖 3-7 為試片 Y104(500 次)、Y105(300 次)與 Y106(100 次)之 2d AFM 影像。三者的 AFM 影像都顯

示出薄膜具有平坦的表面，由三者的表面粗糙度值可以看出，其試片 Y104、Y105、Y106 之表面粗糙度(rms)分別為 0.24 nm、0.16 nm、0.15 nm，由此可知使用較低的雷射重複率對於表面的粗糙度有改善的作用，因此作為緩衝層的 Y_2O_3 薄膜不僅要具有較佳的晶體品質，也要具有平坦的表面，平坦的表面有助於後續氧化鋅薄膜的成長，因此在後續的實驗當中雷射的重複率會選用 1 Hz 當作實驗的參數。

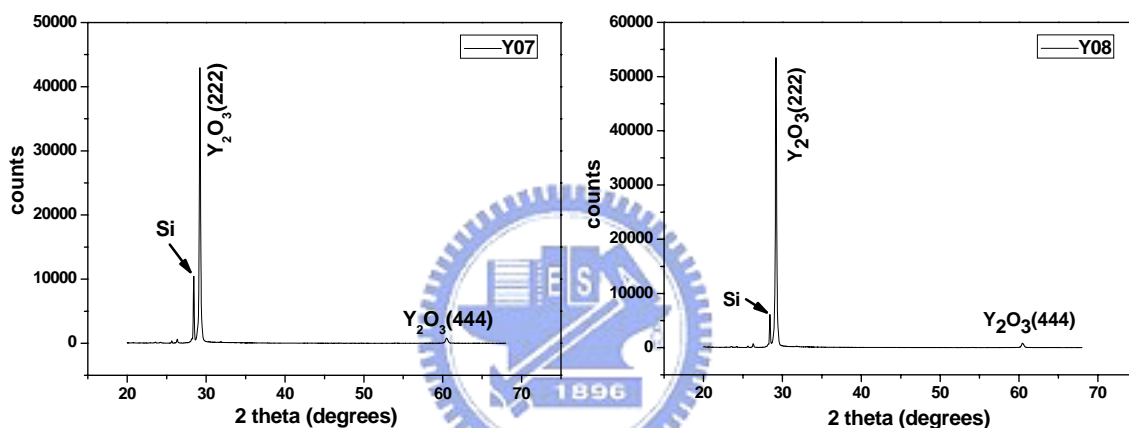


圖 3-2 Y07、Y08 (800 °C、750 °C，氧分壓 0.1 torr)之 θ -2 θ 模式 XRD

繞射圖譜。

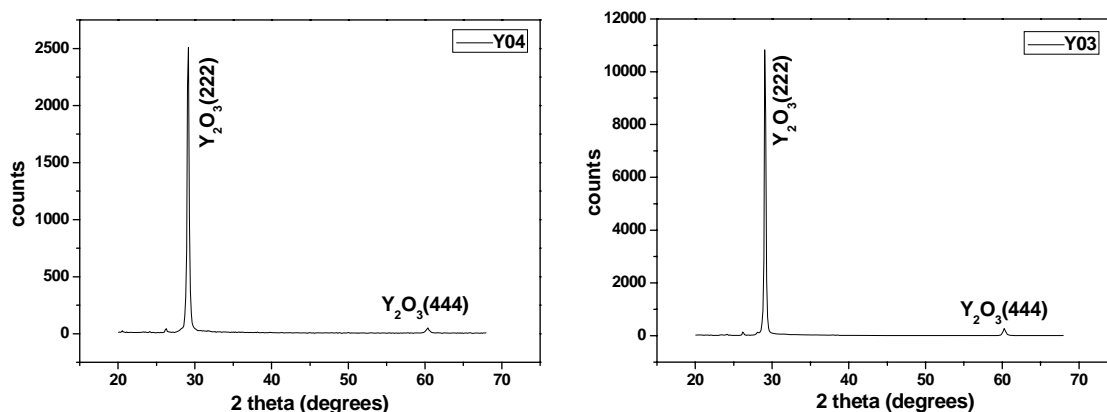


圖 3-3 Y04、Y03 (800 °C、750 °C，氧分壓 1×10^{-2} torr)之 θ -2 θ 模式

XRD 繞射圖譜。

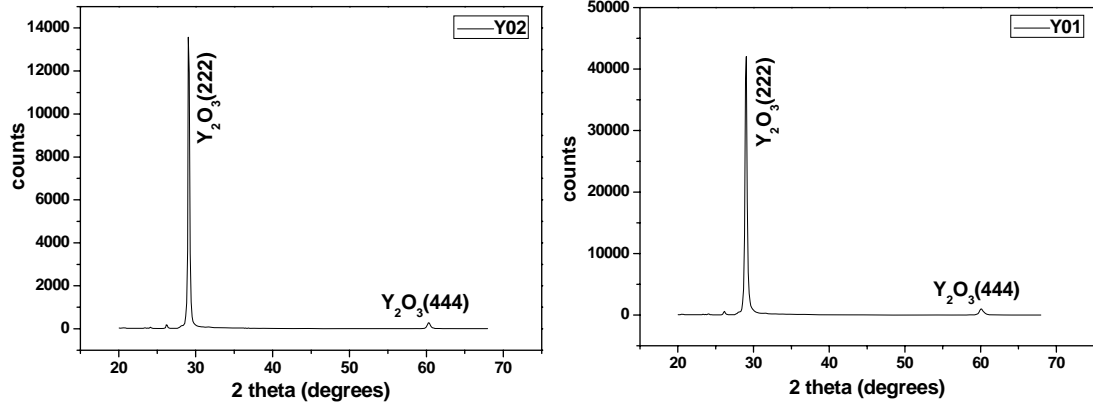


圖 3-4 Y02、Y01 (800 °C、750 °C，氧分壓 1×10^{-3} torr)之 θ -2 θ 模式 XRD 繞射圖譜。

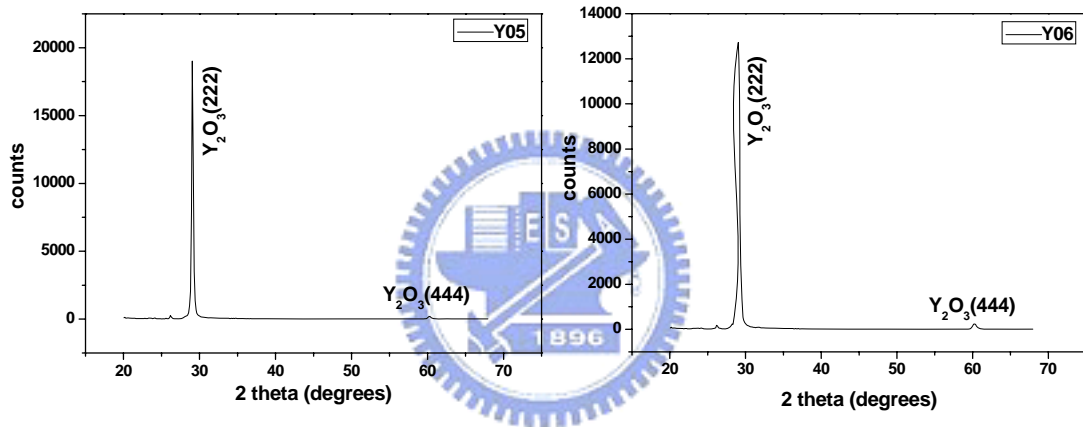


圖 3-5 Y05、Y06 (800 °C、750 °C，氧分壓 1×10^{-4} torr)之 θ -2 θ 模式 XRD 繞射圖譜。

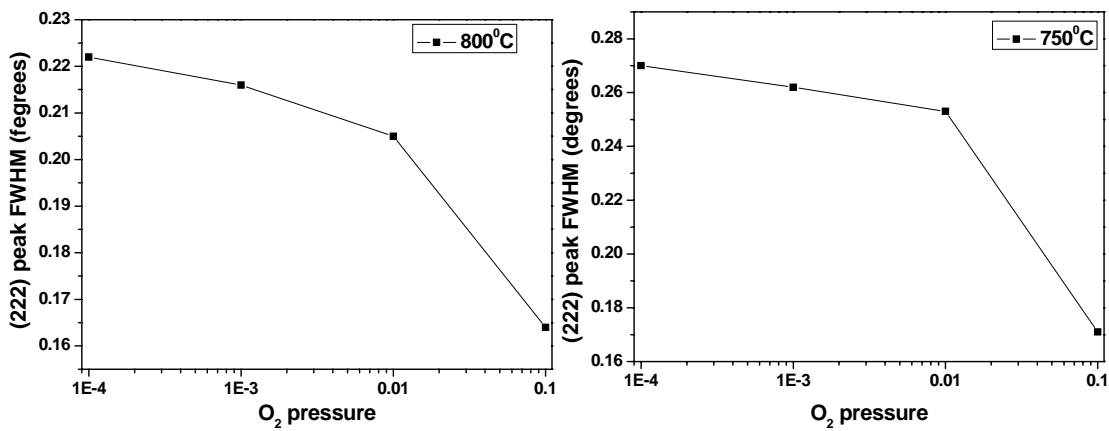


圖 3-6 固定基板溫度 800 °C、750 °C 的情況下，氧分壓對 $Y_2O_3(222)$ 面 FWHM 值的趨勢圖。

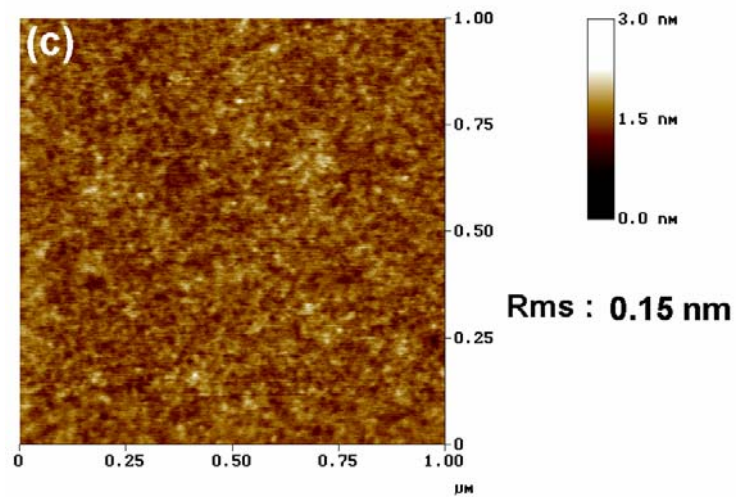
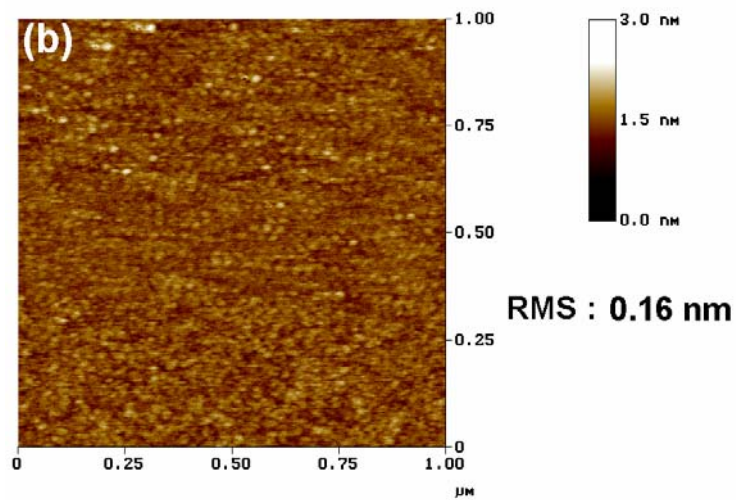
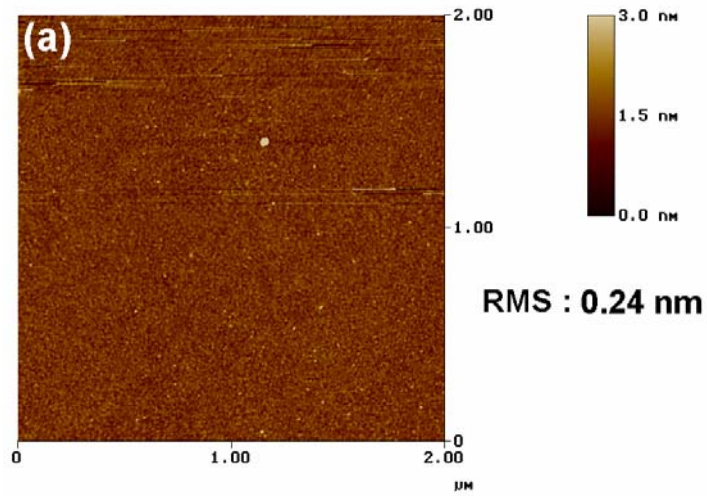


圖 3-7 PLD Y_2O_3 之表面 AFM 2d 影像，雷射重複率 1 Hz，脈衝次數為(a) 500 次，(b) 300 次，(c) 100 次。

3-5 PLD Y_2O_3 薄膜在 YSZ(111)基板之結果與討論

除了在 Si 基板上使用 PLD 成長 Y_2O_3 薄膜之外，我們也嘗試著在 YSZ 基板上成長 Y_2O_3 ，其原因有三：一為 YSZ(111)面與 Y_2O_3 (222)面之晶格差異大約為 3.15%，而且兩者都為立方晶系結構，具有 cube-on-cube 磊晶成長的特性。二為氧化物薄膜成長於氧化物基板時，無基板氧化的問題存在，因為使用 Si 基板沉積氧化物薄膜，在鍍膜過程中會有 Si 表面氧化的情況，會先在表面形成非晶形 (amorphous) 的 Si 氧化層，導致在 Si 上無法成長出品質良好的氧化物薄膜，因此氧化物基板表面沒有氧化的情況，可以解決此問題。三為在本實驗中鍍膜環境無法在超高真空的狀況下，因此 Si 基板預先氧化的問題無法徹底解決。基於以上三點原因我們使用 YSZ 基板成長 Y_2O_3 薄膜，使其成長更好品質的 Y_2O_3 薄膜。在實驗方面，我們使用中科院電子所 PLD 系統成長 Y_2O_3 薄膜，實驗參數主要是改變氧分壓。在分析方面，我們使用 XRD 與 HRXRD 評估薄膜晶體成長方向與晶體品質；使用 AFM 分析薄膜表面形貌與粗糙度；使用橫截式 TEM 影像觀察薄膜橫截面形貌與界面關係。詳細之實驗參數列於表 3-1。

XRD 與 HRXRD 結構分析

在 XRD 分析中，我們使用 θ - 2θ 模式鑑定薄膜成長方向。圖 3-8 為 Y169 試片之 θ - 2θ 模式 XRD 繞射圖譜與 Y_2O_3 (222)面 ω -scan，Y169

試片成長之氧分壓為 30 mtorr，由 θ -2 θ 模式繞射圖譜可知扣除 YSZ 基板訊號，只有觀察到 $Y_2O_3(222)$ 面的訊號，可見 Y169 試片之 Y_2O_3 薄膜成長方向為 $\langle 111 \rangle$ 優選方向。此外 $Y_2O_3(222)$ 面 ω -scan 之半高寬，經過 PS Voigt 軟體 fitting 之後大約為 0.053° (190 arcsec)，代表 Y_2O_3 薄膜品質相當良好，與在 Si 基板上成長之 Y_2O_3 薄膜品質相比好很多，證明我們可以在 YSZ 基板上成長出品質好的 Y_2O_3 薄膜，足以當作成長氧化鋅之緩衝層。因為成長磊晶 Y_2O_3 薄膜使用之基板大多為 Si、MgO、SrTiO₃ 等單晶基板[5]，到目前為止並沒有任何在 YSZ 基板上成長 Y_2O_3 薄膜之文獻發表，所以在 YSZ 基板上成長 Y_2O_3 是一個值得研究的方向之一，再來礙於製程設備的限制，我們無法在 Si 基板上成長高品質 Y_2O_3 薄膜，這樣無法驗證以 Y_2O_3 當作緩衝層成長之氧化鋅品質可以到達怎樣的程度。

圖 3-9 為 Y170 試片 θ -2 θ 模式 XRD 繞射圖譜與 $Y_2O_3(222)$ 面 ω -scan，Y170 試片成長之氧分壓為 5×10^{-4} torr，由 θ -2 θ 模式繞射圖譜可知 Y170 試片之 Y_2O_3 薄膜成長方向為 $\langle 111 \rangle$ 方向。另外 $Y_2O_3(222)$ 面 ω -scan 之半高寬，經過 PS Voigt 軟體 fitting 之後大約為 0.603° (2170 arcsec)，此半高寬值遠大於 Y169 試片半高寬值，可見在氧分壓相差兩個 order 的情況下，兩者 $Y_2O_3(222)$ 面 ω -scan 之半高寬值有著如此大的差異，代表 Y170 試片的 Y_2O_3 薄膜品質較差。而且氧分壓的趨

勢與在 Si 基板部分一樣趨向於高氧分壓會有較好的薄膜品質。

此外我們另外使用氧氣的 plasma 當作氧的來源，相較於使用普通氧氣作為氧的來源，氧分子經過電漿的解離成氧原子之後，氧原子具有較高的能量，因此能量高的氧原子反應性較好，可能有助於薄膜的成長。圖 3-10 為 Y171 試片 θ - 2θ 模式 XRD 繞射圖譜與 $Y_2O_3(222)$ 面 ω -scan 圖譜，Y171 試片使用之氧來源為氧 plasma，成長時氧分壓為 3×10^{-4} torr，由 θ - 2θ 模式繞射圖譜可知 Y171 試片之 Y_2O_3 薄膜成長方向也為 $\langle 111 \rangle$ 方向。 $Y_2O_3(222)$ 面 ω -scan 之半高寬，經過 PS Voigt 軟體 fitting 之後大約為 1.01° (3636 arcsec)，這代表使用氧 plasma 成長之 Y_2O_3 薄膜品質較 Y169 與 Y170 試片還要差，原本預測使用氧 plasma 當作氧之來源成長的品質會比使用普通氧氣還要來的好，可是實際上結果並不是如此，其原因推測可能為：1. 在鍍膜前氧的 plasma 照射到試片表面使得表面狀態發生改變，導致沉積於表面的 Y_2O_3 分子團無法排列到正常的試片表面位置；2. 氧的 plasma 能量較強反應性較好，但是在較高的成長溫度條件下，高反應性的氧 plasma 可能在較高真空的環境中不易在試片表面停留，反而不利於薄膜成長。

綜合以上三個 $Y_2O_3(222)$ 面 ω -scan 數據可知在高氧壓的環境下同樣的成長條件可以成長品質較佳的 Y_2O_3 薄膜，此結果與我們在 Si 基板上的結果相同，不過在一些的文獻卻指出在低分氧壓的實驗條件

下，可以成長出品質較佳的<111>方向的 Y_2O_3 薄膜[6]。Olivier [7] 等人提出在低氧壓的情況下使得粒子到達試片表面時有足夠的動能進行擴散的反應，可以獲得較好的結晶品質，相反的在高氧壓的環境下粒子大部分的動能在到達試片表面之前已與氧原子碰撞抵銷，所以粒子在試片表面無法移動到適當位置進行排列，導致晶體品質無法改善。此外 Zhang [8] 等人也提及氧分壓的改變會直接影響到 Y_2O_3 薄膜中氧缺陷的數目，隨著提高氧分壓而薄膜的結晶方向會由<111>方向轉變為<100>方向，因此氧分壓的多寡會直接影響到 Y_2O_3 的結晶方向與晶體品質。在此我們提出一些推測來證明我們的實驗結果，因為 Y_2O_3 為 fluorite (bixbyite Mn_2O_3 結構) 之立方晶結構，所以在晶格中部分氧原子佔據之位置是很容易存在氧空缺的情況，因此假如是在低分氧壓、高成長溫度的條件下氧原子很容易跑掉，因此可能導致成長的薄膜晶體結構比較不好，所以在氧分壓較高的情況下可以減少晶格中氧空缺的產生，再加上高成長溫度的影響下，可以成長出品質好的 Y_2O_3 薄膜。

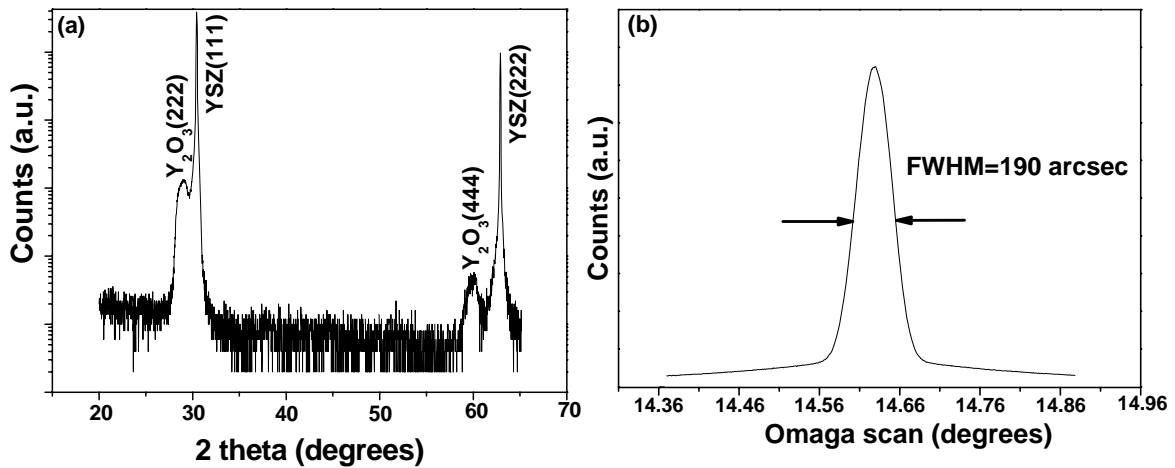


圖 3-8 Y169 試片之 XRD 繞射圖譜, (a) θ - 2θ 模式, (b) (222) 面 rocking curve

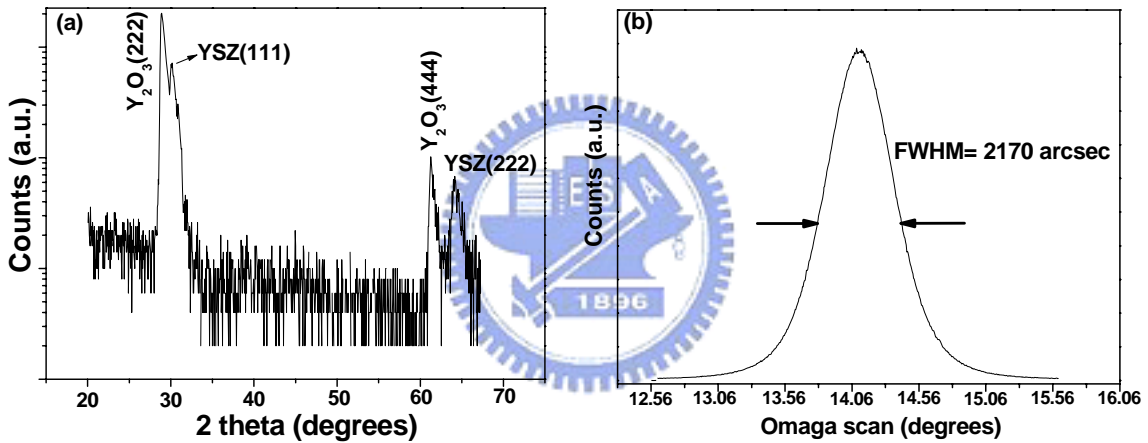


圖 3-9 Y170 試片之 XRD 繞射圖譜, (a) θ - 2θ 模式, (b) (222) 面 rocking curve

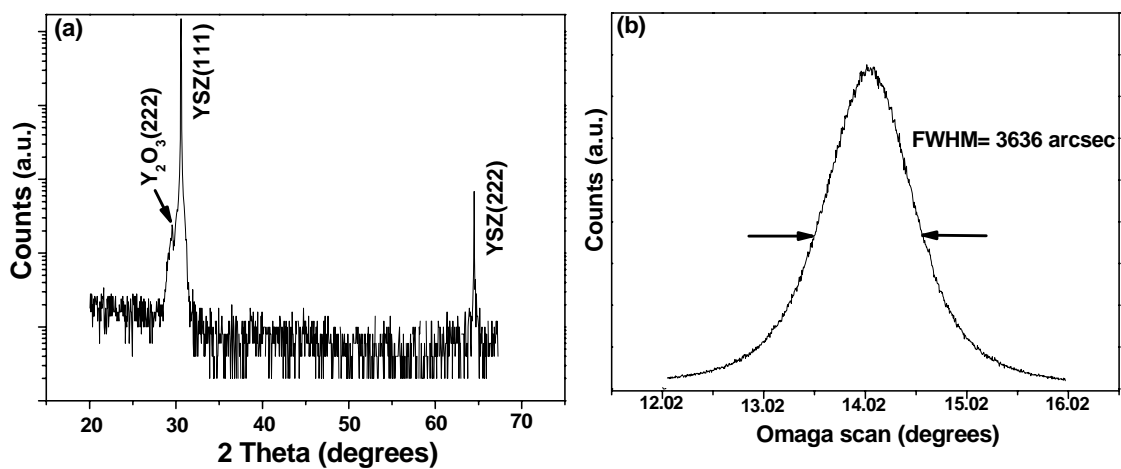


圖 3-10 Y171 試片之 XRD 繞射圖譜, (a) θ - 2θ 模式, (b) (222) 面 rocking curve

AFM 表面形貌分析

圖 3-11 分別為 Y169、Y170、Y171 試片之 AFM 2d 影像。Y169 試片之 AFM 影像顯示出薄膜表面形貌並無很大的起伏，最高與最低的地方相差在 5 nm 範圍以內，由影像的對比深淺可以發現表面起伏相當一致，沒有額外的大顆晶粒於表面上，整體的表面粗糙度大約為 0.33 nm(rms)，YSZ 基板在鍍膜前的表面粗糙度小於 0.22 nm(rms)，因此在成長薄膜的前後試片表面的粗糙度沒有增加很多，這代表我們在氧分壓為 30 mtorr 的情況下成長的 Y_2O_3 薄膜表面非常的平整，接近基板空片的平整度，這樣的 Y_2O_3 薄膜表面可以提供平坦的表面作為成長品質良好的基板。從 Y170 試片之 2d AFM 可以觀察到 Y_2O_3 的晶粒尺寸大於 Y169 試片之 Y_2O_3 晶粒的尺寸，其表面的粗糙度(rms) 約為 0.436 nm，這代表較低氧壓成長的 Y170 試片表面粗糙度較大，而且 Y170 試片表面晶粒尺寸較 Y169 試片晶粒尺寸大，不過以表面形貌來說變化不大，因此我們推測在成長 Y_2O_3 薄膜時氧分壓對表面形貌的影響並沒有像氧分壓影響結晶品質來的明顯。不過觀察 Y171 試片之 AFM 影像 Y_2O_3 表面形貌卻有了較大的改變，在表面除了主要的晶粒之外，還有一些微小的顆粒成長在晶粒之上，而且其表面的粗糙度升高至 0.783 nm，對照表面粗糙度與 XRD 氧化鋅(0002) rocking curve 半高寬值，發現表面粗糙度越低則半高寬值越小，代表

Y_2O_3 薄膜較平坦的表面會有著較好的晶體品質。

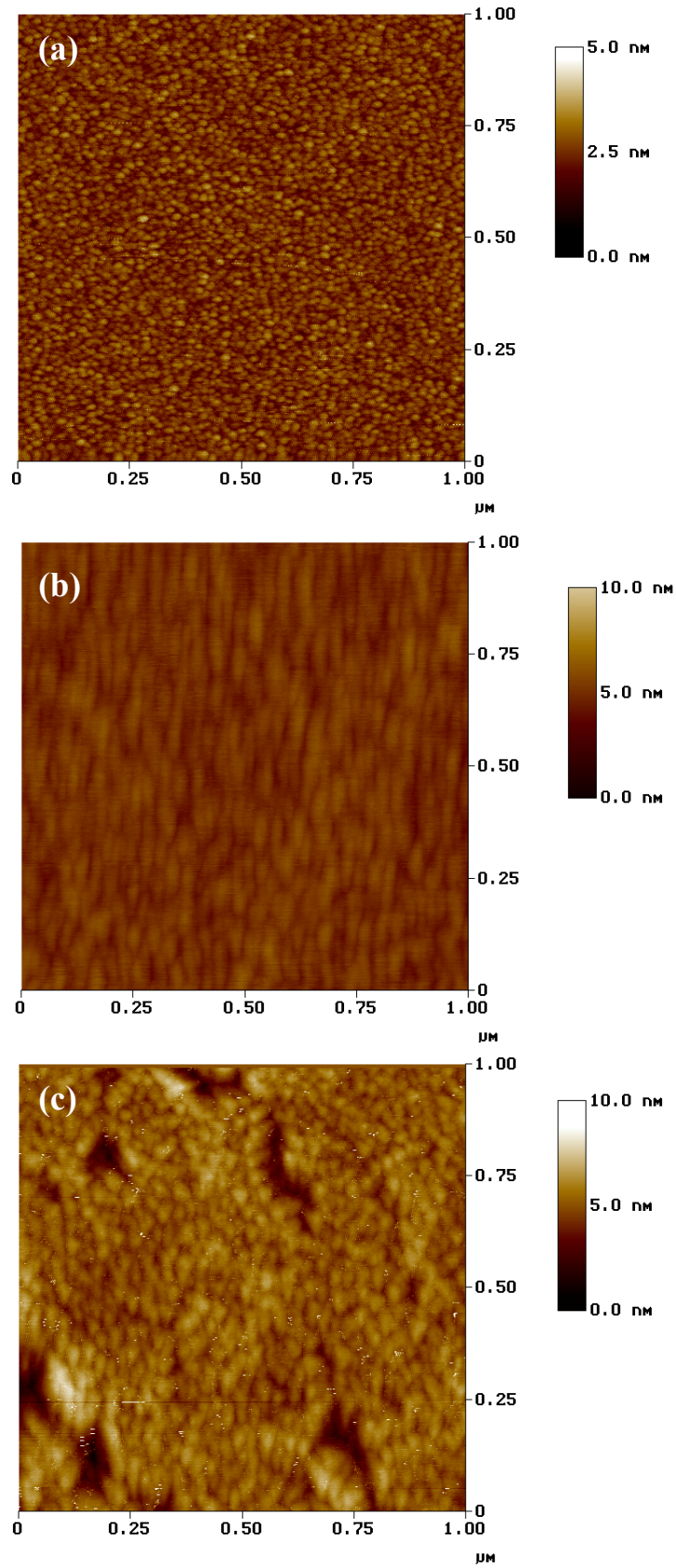


圖 3-11 分別為(a) Y169、(b) Y170、(c) Y171 試片之 AFM 2d 影像。

TEM 結構分析

在 TEM 分析方面，我們主要選擇在 XRD 分析結果較好的 Y169 試片來作分析。主要藉由 TEM 影像來分析 Y_2O_3 薄膜橫截面形貌、薄膜與基板的磊晶關係以及薄膜與基板界面的情況，這有助於我們了解 Y_2O_3 在 YSZ 基板上成長的情況。圖 3-12 為 Y169 試片橫截式 TEM 明場影像(bright field image, BF image)與兩者界面擇區繞射圖譜，由明場影像可以觀察到 Y_2O_3 為均勻平坦的薄膜，此結果與 AFM 2d 影像所觀察到的結果相符合，因此可以在氧分壓為 30 mtorr 的條件下成長出均勻平坦的薄膜，由影像均勻的對比可以知道大部分的晶粒成長是非常的一致，而沒有晶粒傾斜的情況，不過也發現晶粒彼此間有著晶界，推測此晶界可能為差排所構成的低角度晶界。此外由影像可以量測出 Y_2O_3 薄膜的厚度為 67 nm，成長速率推算為 0.037 nm/s (0.012 nm/pulse)。分析兩者的界面 SAD 圖譜，僅有 YSZ 基板與 Y_2O_3 薄膜兩者貢獻的兩組繞射點，並無其他額外的繞射點貢獻，由其界面圖譜可以知道 Y_2O_3 與 YSZ 之磊晶關係，YSZ 與 Y_2O_3 的 zone 軸都為 $[1\bar{1}2]$ ，因此其磊晶關係為 $(222)_{Y_2O_3} // (111)_{YSZ}$ 、 $(440)_{Y_2O_3} // (220)_{YSZ}$ 、 $[1\bar{1}2]_{Y_2O_3} // [1\bar{1}2]_{YSZ}$ 。我們利用 $Y_2O_3(440)$ 與 $YSZ(220)$ 繞射點推算出兩者在 in-plane 方向的 mismatch 大約為 3%，此數值接近從 Y_2O_3 與 YSZ 塊材之晶格常數計算的理論值(3.15%)。此外由單獨 Y_2O_3 薄膜所貢獻

的 SAD 圖譜顯示出只有 Y_2O_3 $[1\bar{1}2]$ zone 軸的繞射圖譜無其他額外的繞射點貢獻，這代表 Y_2O_3 薄膜具有良好的結晶品質。圖 3-13 為 Y_2O_3 薄膜與 YSZ 基板兩者界面高分辨 TEM 影像，其界面非常的平整而且沒有任何的界面層產生，這代表 Y_2O_3 與 YSZ 在成長溫度 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 的情況下不會發生反應，另外可以觀察到 Y_2O_3 的(222)面晶格條紋平行於 YSZ 的(111)面晶格條紋，其結果符合由 SAD 所鑑定的磊晶關係。

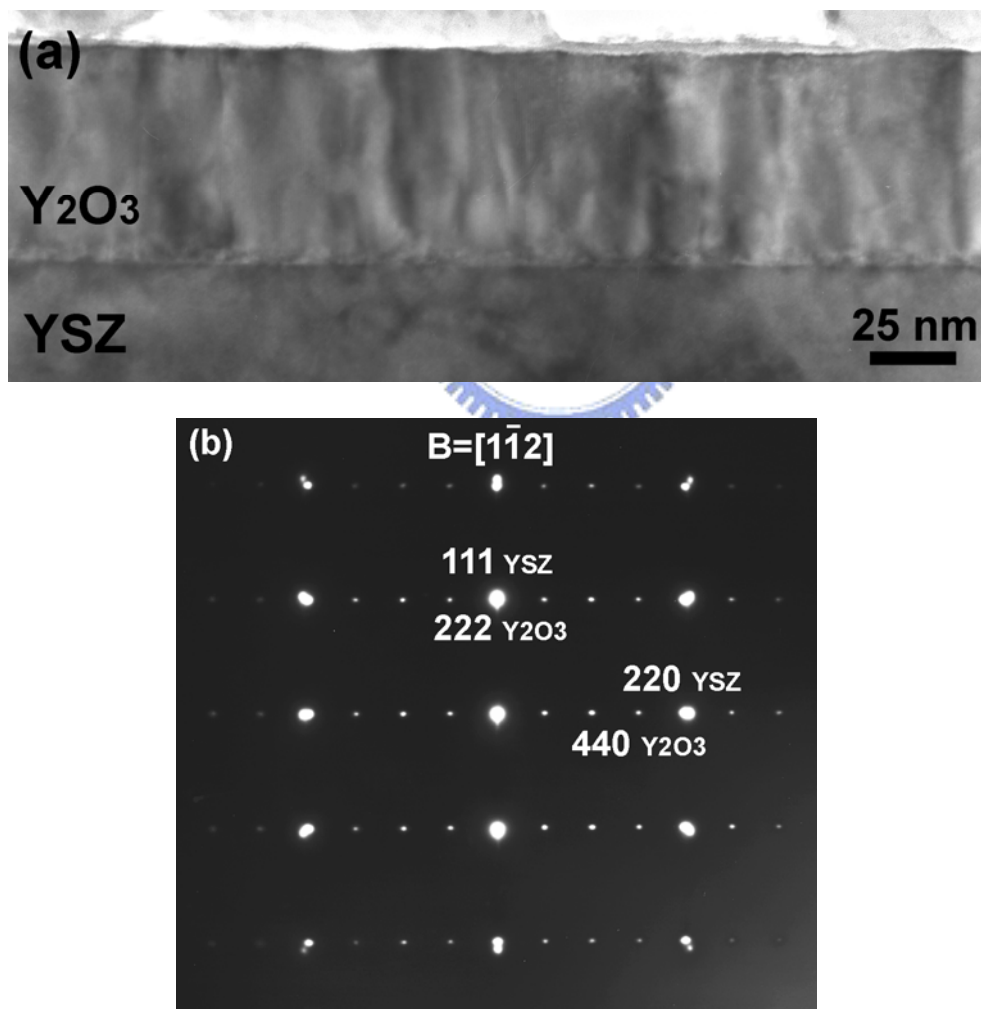


圖 3-12 為 Y169 試片，(a)橫截式 TEM 明場影像，(b)兩者界面擇區繞射圖譜。

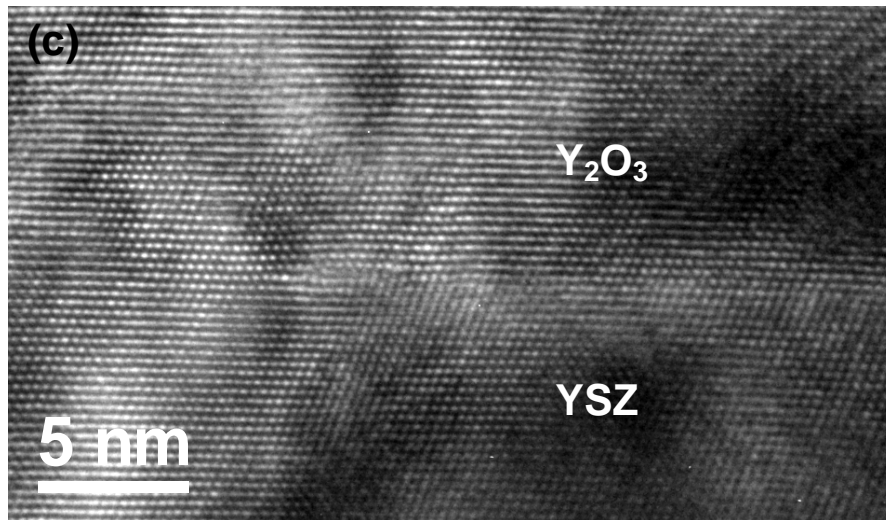


圖 3-13 為 Y_2O_3 薄膜與 YSZ 基板兩者界面高分辨 TEM 影像。

3-6 PLD Y_2O_3 薄膜之結論

在 Si 基板方面，我們改變基板溫度與氧分壓兩個參數，嘗試找出較佳的成長條件，結果發現八個條件的試片(Y01~Y08)均成長出高順向性<111>的 Y_2O_3 薄膜，對照固定基板溫度 800 °C、改變不同氧分壓試片之 XRD (222)峰值半高寬大小，發現趨向高分壓的實驗條件可以成長品質較佳的 Y_2O_3 薄膜，其中以氧分壓為 0.1 torr 之 Y07 試片晶體最佳，因此在 Si 基板上成長 Y_2O_3 薄膜的最佳條件為基板溫度 800 °C 以及氧分壓 0.1 torr。

在 YSZ 基板方面，溫度 850 °C 品質最佳的試片，(222)面之 rocking curve FWHM 為 190 arcsec，因此在較高氧分壓的鍍膜條件下(30 mtorr)，可以在 YSZ(111)基板上成長出磊晶的 Y_2O_3 薄膜，而且薄膜

表面非常的平整，表面之粗糙度(rms)為 0.33 nm，接近 YSZ 空片的平整度，可以提供良好的表面進行後續成長氧化鋅薄膜。

3-7 參考文獻

- [1] R. J. Gaboriaud, F. Pailloux, P. Guerin, F. Paumier, “Yttrium oxide thin films, Y_2O_3 , grown by ion beam sputtering on Si”, J. Phys. D: Appl. Phys. **33** (2000) 2884.
- [2] M.-H. Cho, D.-H. Ko, Y. G. Choi, K. Jeong, I. W. Lyo, D.Y. Noh, H. J. Kim, C. N. Whang, “Structural and electrical characteristics of Y_2O_3 films grown on oxidized Si(100) surface”, J. Vac. Sci. Technol. A **19(1)** (2001) 192.
- [3] R. J. Gaboriaud, F. Paumier, F. Pailloux, P. Guerin, “ Y_2O_3 thin films: internal stress and microstructure”, Material Sci. Engineering B **109** (2004) 34.
- [4] M.-H. Cho, D.-H. Ko, K. Jeong, S. W. Whangbo, C. N. Whang, S. C. Choi, S. J. Cho, “Growth stage of crystalline Y_2O_3 thin film on Si(100) grown by an ionized cluster beam deposition”, J. Appl. Phys. **85** (1999) 2909.
- [5] F. Paumier, R. J. Gaboriaud, A. Kaul, “Yttrium oxide thin films: chemistry- stoichiometry- strain and microstructure”, Cryst. Eng. **5** (2002) 169.
- [6] M.-H. Cho, D.-H. Ko, Y. K. Choi, I. W. Lyo, K. Jeong, T. G. Kim, J. H. Song, C. N. Whang, “Structural characteristics of Y_2O_3 films grown on oxidized Si(111) surface”, J. Appl. Phys. **89** (2001) 1647.
- [7] Olivier P.-Y.-M., J. Perriere, E. Millon, R. M. Defourneau, D. Defourneau, B. Vincent, A. Essahlaoui, A. Boudrioua, W. Seiler,

- “Structural and optical properties of rare-earth-doped Y_2O_3 waveguides grown by pulsed-laser deposition”, J. Appl. Phys. **92** (2002) 4885.
- [8] S. Zhang, R. Xiao, “Yttrium oxide films prepared by pulsed laser deposition”, J. Appl. Phys. **83** (1998) 3842.
- [9] J. M. Zhang, F. Paumier, T. Höche, F. Heyroth, F. Syrowatka, R. J. Gaboriaud, H. S. Leipner, “Electron energy-loss spectroscopy investigation of Y_2O_3 films on Si(001) substrate”, Thin Solid Films **496** (2006) 266.



第四章

MOCVD 氧化鋅沉積在 Y_2O_3/Si 基板上

本章節將對使用 MOCVD 法成長在 Y_2O_3/Si 基板之氧化鋅薄膜做一系列薄膜晶體性質與發光特性的分析。首先，會先針對分別在 $Y_2O_3/Si(111)$ 與 $Y_2O_3/Si(100)$ 兩種基板上成長氧化鋅薄膜作分析，在此實驗當中會將成長氧化鋅的實驗條件固定，以便尋找出何種基板為較佳沉積氧化鋅的基板。當尋找出較佳的基板之後，將氧化鋅的成長時間做一系列的變化，目的在於想要瞭解氧化鋅使用 MOCVD 法在 Y_2O_3 上從成核、成長的情況，這個部分的分析是著重於橫截式 TEM 影像分析薄膜的厚度、薄膜形貌、基板與薄膜界面的分析，另外也配合 XRD 分析鑑定晶體結構。實驗成長時間的變化從 10 分鐘到 60 分鐘。詳細的實驗參數列於表 4-1。

表 4-1 MOCVD 氧化鋅薄膜實驗參數

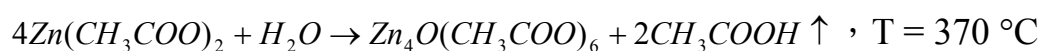
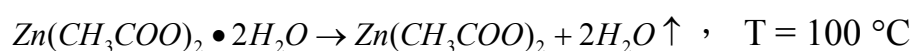
試片編號	基板種類	基板溫度, (°C)	前驅物溫度, (°C)	N ₂ /O ₂ 流 量,(sccm)	成長時間, (mins)
Y09	Y ₂ O ₃ /Si(111)	500	134	500/500	60
Y27	Y ₂ O ₃ /Si(111)	500	134	500/500	20
Y28	Y ₂ O ₃ /Si(111)	500	134	500/500	30
Y29	Y ₂ O ₃ /Si(111)	500	134	500/500	10
Y12	Y ₂ O ₃ /Si(100)	500	134	500/500	60

* Y₂O₃ 薄膜成長條件均為：成長溫度 800 °C，氧分壓 10⁻¹ torr，脈衝次數 1500 次，雷射重複率 5 Hz。



4-1 金屬有機化學氣相沉積法(MOCVD)製程設備

MOCVD 為 CVD 的一種，差異在於 MOCVD 所使用的反應源為金屬有機物，因此稱之金屬有機物化學氣沉積法。本實驗採用 Zn(acac)₂ (99.995%) 為鋅的前驅物，外觀為白色粉末，分子量為 263.61，熔點 136-138 °C，100 °C 結晶水脫離，370 °C Zn(acac)₂ 裂解，反應方程式如下[1]:



Zn(acac)₂ 結構如圖 4-1；以超高純度氮氣(99.999%, N₂)為載氣，以超

高純氧(99.999%, O₂)為氧來源。MOCVD 依成長環境壓力的不同可分為低壓 MOCVD(Low pressure MOCVD, LP-MOCVD) 以及常壓 MOCVD(Atmosphere MOCVD, AP-MOCVD) ，本實驗採用 AP-MOCVD 方式成長，常壓環境進行化學氣相沈積之系統，其優點是具有高沈積速率、良好的薄膜均勻度，且可沈積大面積試片而且在成本上較為低廉。

本實驗所使用的 MOCVD 機台是自行組裝的系統，主要的部分可以分為反應腔體、前驅物加熱組件、氣體傳輸管路、基板承載台與其加熱部分、氣體流量控制系統和溫度控制系統，其結構如圖 4-2 所示。反應腔體主要是以不銹鋼的材料所組成，基板載台加熱部分是由電阻絲所構成；前驅物及氧氣由腔體下端進入，廢氣由腔體旁邊排出；前驅物加熱組件由不銹鋼管及加熱電阻絲所組成，不銹鋼管外部採用石棉與錫箔紙包覆以減少溢熱；氧氣管路加熱部分也是由加熱電阻絲所構成，管路外部也是使用石棉與錫箔紙包覆以減少熱量散失；前驅物與氧氣管路額外加熱部分，是使用加熱帶纏繞加熱，其目的是防止前驅物與氧氣進入腔體前溫度的降低，導致前驅物凝結在管路內，造成管路阻塞；流量控制系統由兩個球閥所組成，氮氣與氧氣的控制範圍在 0~500 sccm。

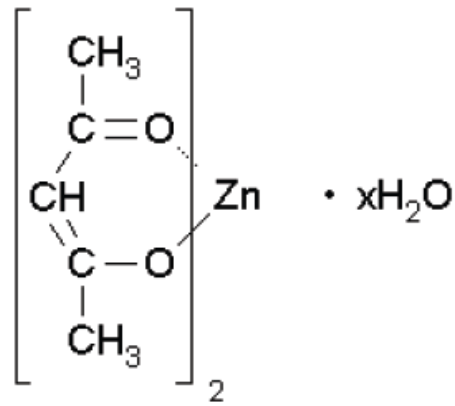


圖 4-1 $\text{Zn}(\text{acac})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ，結構式。

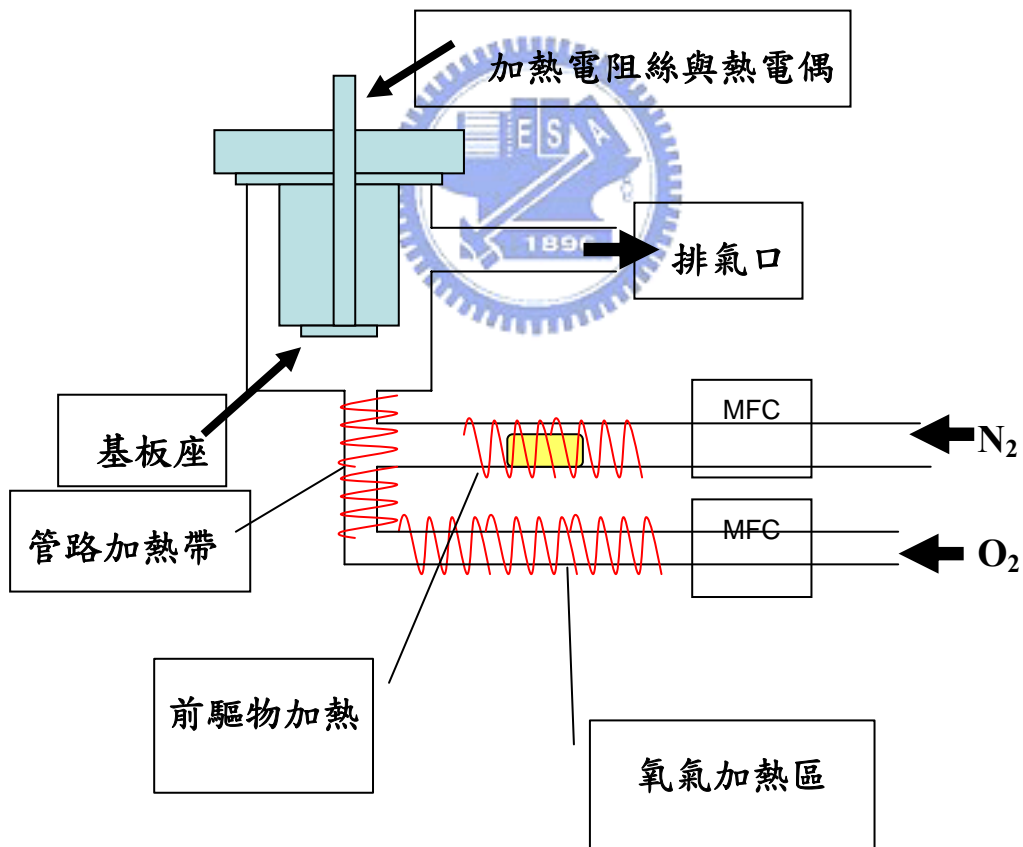


圖 4-2 本實驗所使用之 MOCVD 機台簡略圖。

4-2 MOCVD 之實驗步驟

將使用 PLD 在 Si(111)與 Si(100)上沉積 Y_2O_3 薄膜的基板 ($Y_2O_3/Si(111)$ 、 $Y_2O_3/Si(100)$)從 PLD 腔體取出之後，立即放入 MOCVD 的腔體中進行沉積氧化鋅實驗步驟。其實驗步驟如下：1. 將試片以螺絲及不鏽鋼片固定於基板載台置於反應腔體內。2. 取適當量的鋅前驅物置於氧化鋁坩堝內，放入前驅物加熱管內適當位置。3. 設定基板溫度條件、前驅物溫度、前驅物輸送保護管路溫度、氧氣管路溫度條件。4. 待基板溫度、前驅物溫度、前驅物輸送保護管路溫度、氧氣管路溫度到達設定溫度後，將氧氣與氮氣載氣同時通入反應腔體開始進行鍍膜反應。5. 反應時間結束後，依序關閉氮氣、氧氣、基板、氧氣與前驅物加熱裝置、管路加熱裝置、反應爐體。6. 等待所有加熱裝置降至室溫之後，將試片取出進行後續分析。其實驗參數如下：1. 基板加熱溫度均設為 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 。2. 前驅物加熱溫度設為 $134\text{ }^\circ\text{C}$ 。3. 氧氣管路加熱為 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 。4. 前驅物輸送保護管路加熱溫度設為 $170\text{ }^\circ\text{C}$ 。5. 氧氣與氮氣流量均設為 500 sccm 。6. 鍍膜時間設為 10、20、30、60 分鐘。

4-3 成長氧化鋅在 $Y_2O_3/Si(111)$ 與 $Y_2O_3/Si(100)$ 之比較

本節首先使用 MOCVD 法分別在 $Y_2O_3/Si(111)$ 與 $Y_2O_3/Si(100)$ 基

板上成長氧化鋅薄膜，試片 Y09 為氧化鋅沉積在 $Y_2O_3/Si(111)$ 基板，試片 Y12 為氧化鋅沉積在 $Y_2O_3/Si(100)$ 基板，試片 Y09 與 Y12 詳細的實驗條件列於表 4-1。此實驗之目的在於想要瞭解在 $Y_2O_3/Si(111)$ 與 $Y_2O_3/Si(100)$ 基板上成長氧化鋅薄膜品質的差異，在哪個基板上成長氧化鋅是比較好的情況。因此我們嘗試在 $Y_2O_3/Si(111)$ 與 $Y_2O_3/Si(100)$ 基板上使用相同沉積氧化鋅薄膜的實驗條件，然後使用 XRD、PL、TEM 等分析儀器分析氧化鋅的晶體品質與發光特性，來作為評估較佳實驗基板的方法。

4-3-1 XRD 結構分析




圖 4-3 為試片 Y09 與 Y12 θ - 2θ 模式 XRD 繞射圖譜，兩者的繞射圖譜都顯示出扣除 Si 基板的峰值之後，剩餘的峰值為很強的氧化鋅 (0002) 面與 $Y_2O_3(222)$ 面的峰值，這代表著我們在 $Y_2O_3/Si(111)$ 與 $Y_2O_3/Si(100)$ 基板上都可以沉積出高順向性的 (0002) 面氧化鋅薄膜。經過計算之後，可以得知試片 Y09 的 $Y_2O_3(222)$ 峰值半高寬 (FWHM) 為 0.172° ，而試片 Y12 的 $Y_2O_3(222)$ 峰值半高寬則為 0.194° ，這與前一章我們所得到的結果相同，在 Si(111) 基板上可以得到較好的 Y_2O_3 薄膜。而試片 Y09 與 Y12 的氧化鋅 (0002) 峰值半高寬分別為 0.207° 與 0.251° ，這顯示出我們可以在 $Y_2O_3/Si(111)$ 基板上成長出較佳品質的

氧化鋅薄膜，這是因為可以在 Si(111)基板上得到較佳品質 Y_2O_3 薄膜的緣故。由氧化鋅的(0002)峰值的半高寬大小，我們使用 Scherrer's formula 可以推算出氧化鋅晶粒的大小，試片 Y09 與 Y12 之氧化鋅晶粒大小分別為 40 nm 與 31 nm。

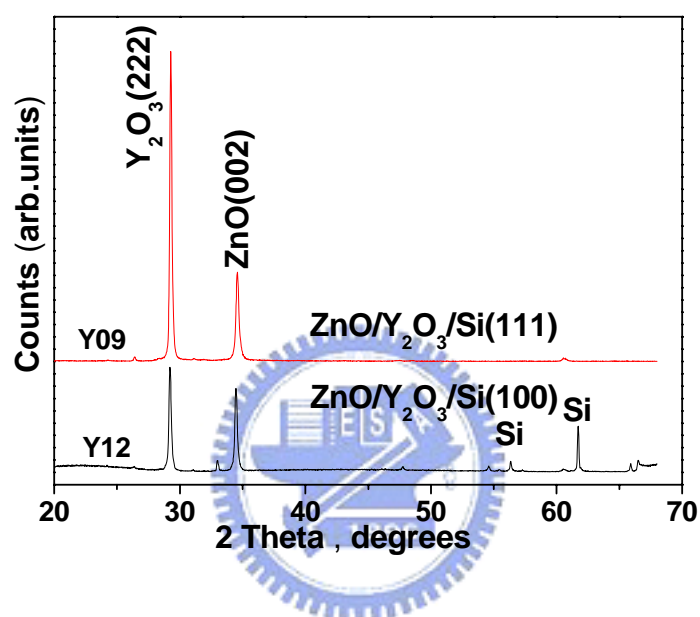
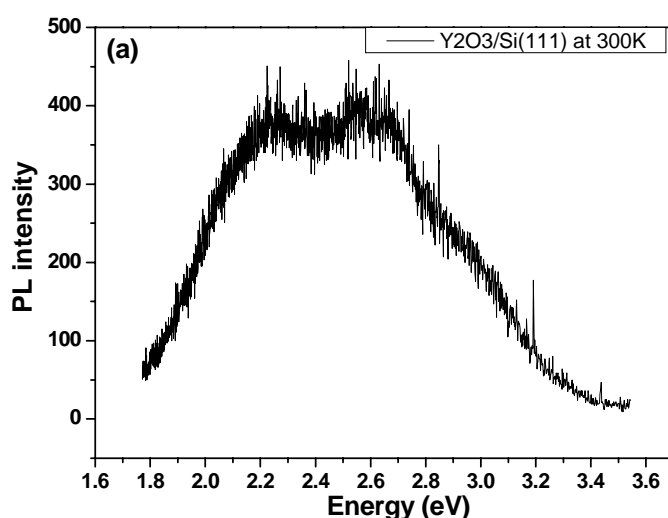


圖 4-3 Y09 與 Y12 試片之 θ - 2θ 模式 XRD 繞射圖譜

4-3-2 PL 發光特性分析

在分析氧化鋅薄膜的 PL 發光特性之前，先將鍍有 Y_2O_3 薄膜的試片使用 PL 分析 Y_2O_3 薄膜的發光特性，目的在於確定 Y_2O_3 薄膜會不會對氧化鋅的發光性質造成影響。圖 4-4(a)、(b)分別為 $Y_2O_3/Si(111)$ 試片溫度在 300 K 與 7 K 之 PL 光譜，從光譜可以發現能量在 3 eV 以上是沒有很強的訊號，我們可以確定 Y_2O_3 薄膜對於氧化鋅薄膜的發

光特性是沒有顯著的影響，因此在往後的氧化鋅 PL 光譜訊號我們可以忽略 Y_2O_3 的影響。圖 4-5(a)、(b)分別為 Y09 試片在溫度 7 K 與 300 K 下所量測的 PL 光譜，光譜顯示出 Y09 試片有著很強的 near band edge(D^0X)峰值，其峰值的位置在 7 K 的溫度是 3.364 eV、在 300 K 溫度下是 3.29 eV，Y09 試片其 D^0X 峰值之半高寬經過計算為 37 meV。圖 4-6(a)、(b)分別為 Y12 試片在溫度 7 K 與 300 K 下所量測的 PL 光譜，光譜也顯示出 Y12 試片有著很強的 near band edge(D^0X)峰值，其峰值的位置在 7 K 的溫度是 3.355 eV、在 300 K 溫度下是 3.29 eV，Y12 試片其 D^0X 峰值之半高寬為 50 meV。由 Y09 之 D^0X 峰值半高寬小於 Y12 D^0X 峰值半高寬，可知沉積在 $Y_2O_3/Si(111)$ 基板的氧化鋅薄膜之發光性質較佳。另外可以發現所有的 PL 光譜均顯示出非常弱的 deep-level emission 峰值，這代表在我們的氧化鋅薄膜中只有少量的缺陷與雜質存在。



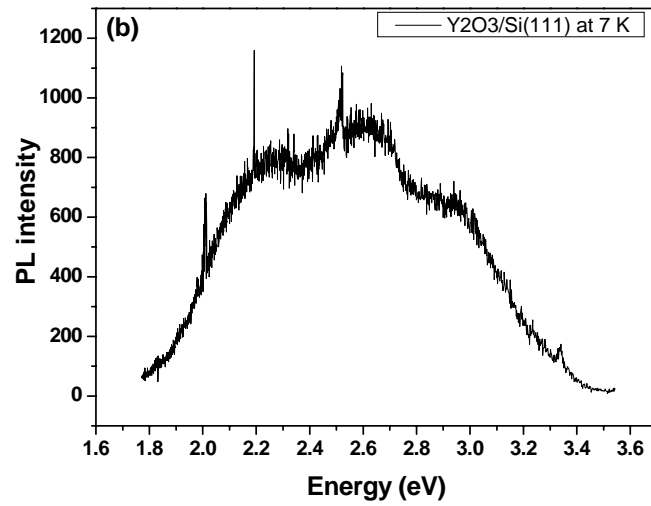


圖 4-4 $Y_2O_3/Si(111)$ 試片 PL 光激發光譜 (a) 300 K , (b) 7 K 。

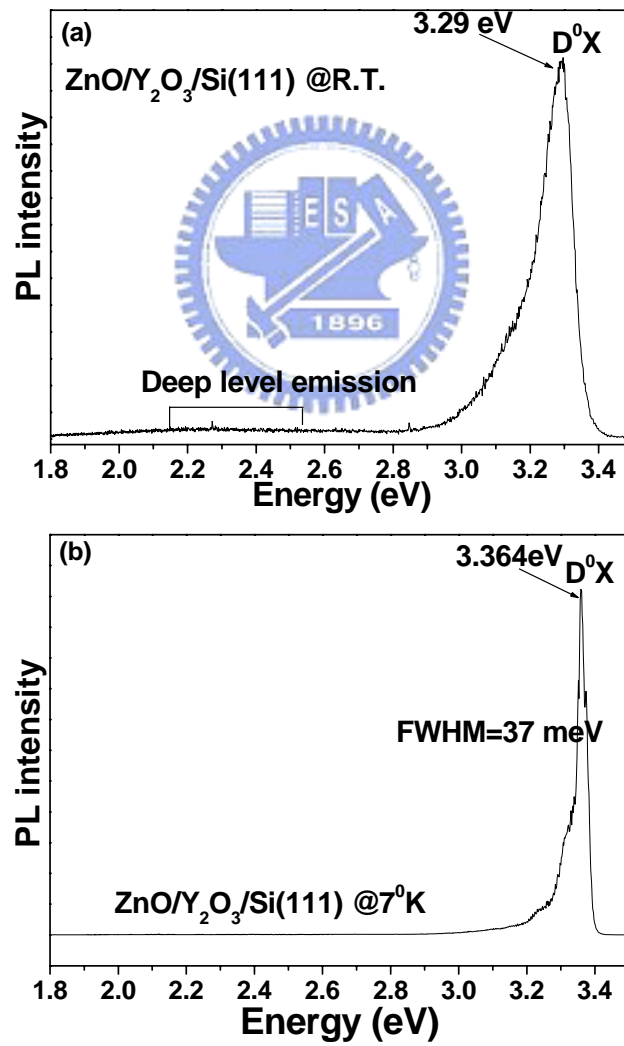


圖 4-5 Y09 試片之 PL 光激發光譜 (a) 300 K , (b) 7 K 。

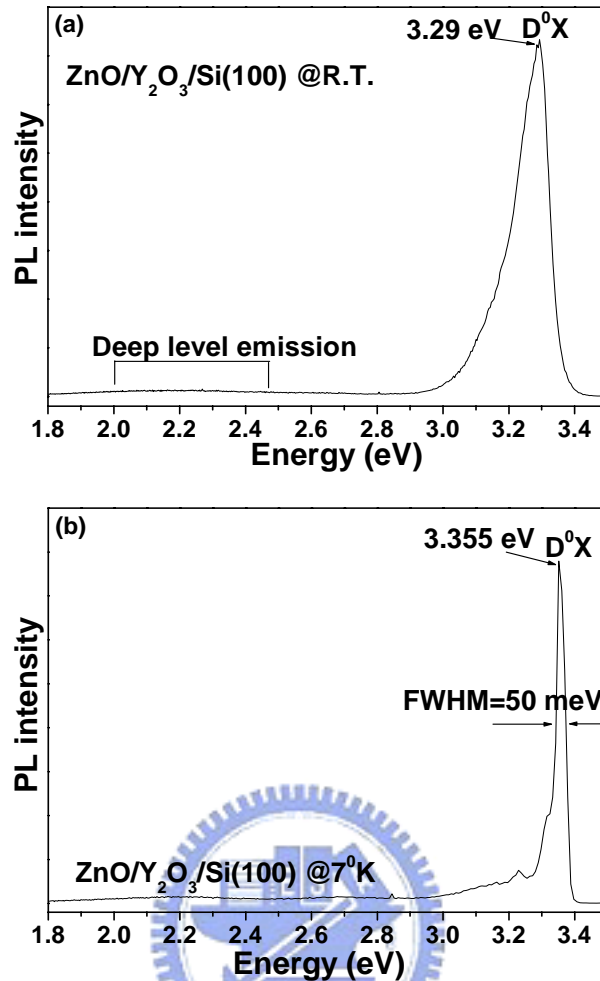


圖 4-6 Y12 試片之 PL 光激發光譜 (a) 300 K，(b) 7 K。

4-3-3 TEM 分析

使用橫截式 TEM 由明場影像觀察薄膜橫截面形貌以及薄膜厚度，由界面擇區繞射圖譜(SADP)分析薄膜與基板結構的關係，由界面的 HRTEM 影像分析界面晶格之排列。

4-3-3-1 成長在 $Y_2O_3/Si(111)$ 基板氧化鋅薄膜 TEM 分析

圖 4-7 為 Y09 試片之橫截面 TEM 明場影像與界面擇區繞射圖譜。由明場影像可以觀察出氧化鋅薄膜的形貌為柱狀結構(columnar structure)，其晶界可能為差排所構成之低角度晶界，晶粒之間的影像對比可能來自於晶粒與晶粒間存在微小的 in-plane 角度差異。薄膜的頂端呈尖端的形貌，很明顯的是薄膜沿著 c 軸高順向性成長，其柱狀結構的晶粒大小分佈大約為 60~85 nm，薄膜厚度約為 220~280 nm，換算成長速率大約為 220~280 nm/hr。薄膜與基板的界面平整，分析其界面繞射圖譜，只觀察到氧化鋅與 Y_2O_3 兩者的繞射點，並無其他額外的繞射點，從擇區繞射圖譜可知兩者磊晶關係為 $\{0002\}_{ZnO} // \{222\}_{Y_2O_3}$ 、 $\{11\bar{2}0\}_{ZnO} // \{440\}_{Y_2O_3}$ 、 $\langle 01\bar{1}0 \rangle_{ZnO} // \langle 112 \rangle_{Y_2O_3}$ 與 $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle_{ZnO} // \langle 110 \rangle_{Y_2O_3}$ 。另外也可以觀察到氧化鋅(0002)面之繞射點有 split 與 arced 的現象，我們推測一部分的氧化鋅晶粒相對垂直於基板表面方向有著幾度微小的傾斜(misorientation)，因此在氧化鋅的薄膜中一些的晶粒彼此有著微小的傾斜的關係存在。圖 4-8 為氧化鋅與 Y_2O_3 界面之 HRTEM 影像與對界面部分作快速傅立葉轉換(FFT)影像，繞射點由氧化鋅 $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 、 $Y_2O_3[110]$ zone 軸繞射點組成，具有磊晶關係。從 HRTEM 影像可以觀察到其界面非常的平整而且沒有額外的界面層在界面產生，這反映出氧化鋅與 Y_2O_3 在鍍膜的過程中並不會互相反應，這也代表此性質使得 Y_2O_3 可以作為沉積氧化鋅適當的緩

衝層。此外，可以從影像觀察到氧化鋅(0002)面之條紋平行於 $Y_2O_3(222)$ 面之條紋，此結果與 SAD 圖譜顯示的磊晶關係符合。

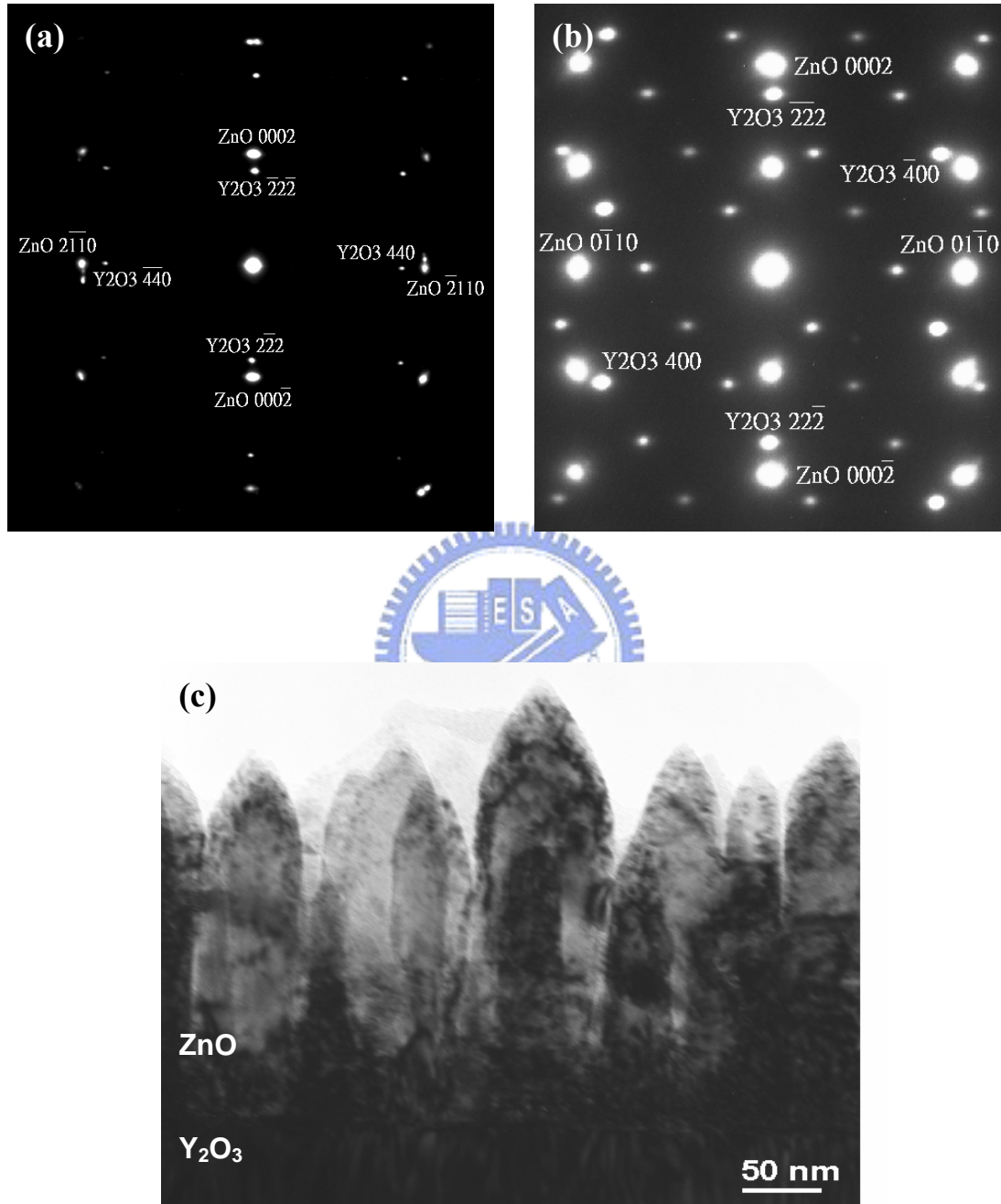


圖 4-7 Y09 試片氧化鋅薄膜界面 SAD 圖譜(a) (112) zone 軸，(b) (110) zone 軸，與(c)橫截面 TEM 明場影像。

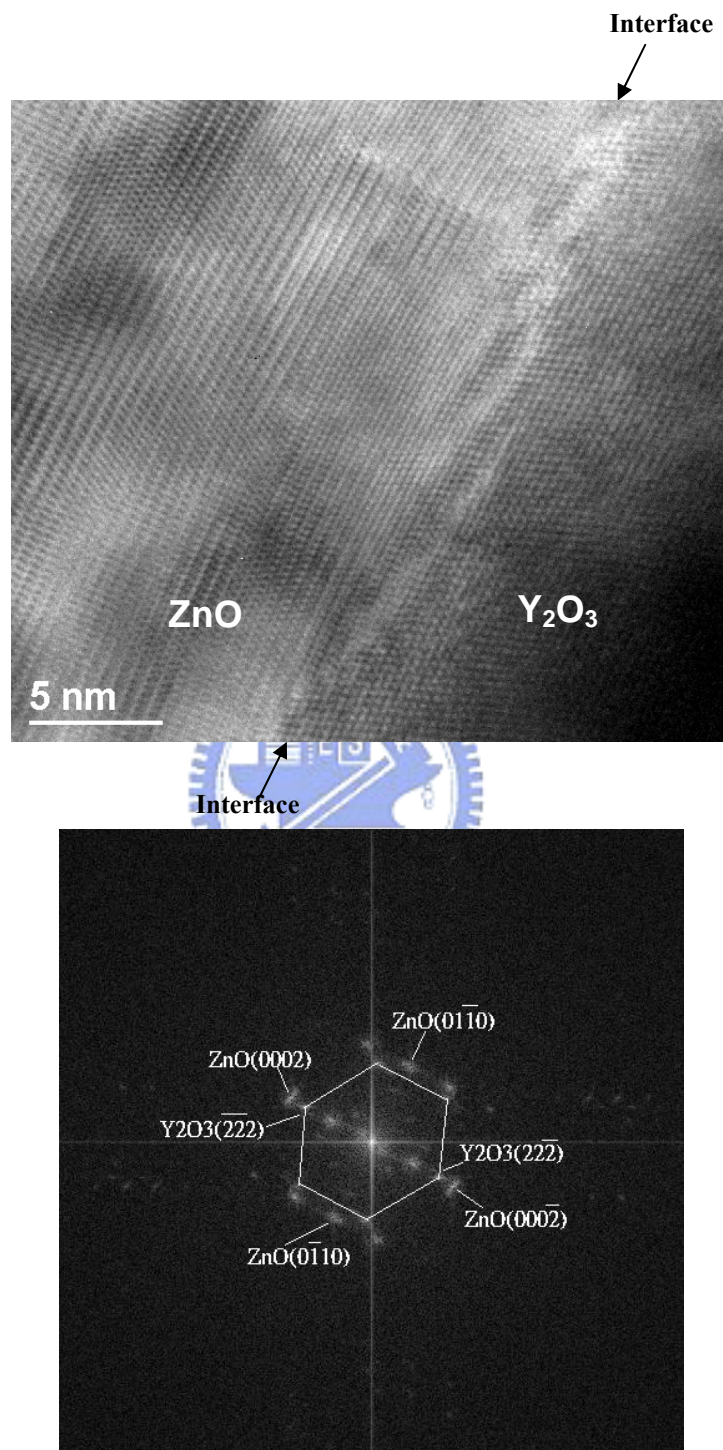


圖 4-8 Y09 試片氧化鋅薄膜之界面 HRTEM 影像與 SAD 圖譜。

4-3-3-2 成長在 $Y_2O_3/Si(100)$ 基板氧化鋅薄膜 TEM 分析

圖 4-9 為 Y12 試片之橫截面 TEM 明場影像與界面擇區繞射圖譜。由明場影像也可以觀察出氧化鋅薄膜為柱狀結構，其薄膜形貌與 Y09 試片相似。觀察其晶粒成長方向大部分是以 c 軸成長方向，但是有一些晶粒成長方向偏離 c 軸方向，而且對照界面擇區繞射圖譜發現，氧化鋅的繞射圖譜有許多額外的繞射點，這代表許多氧化鋅的晶粒並不是很整齊的朝 c 軸方向成長，而是相對於基板是傾斜成長，由明場影像與界面的擇區繞射圖譜可知在 $Y_2O_3/Si(100)$ 基板上成長氧化鋅，薄膜品質較為不理想。

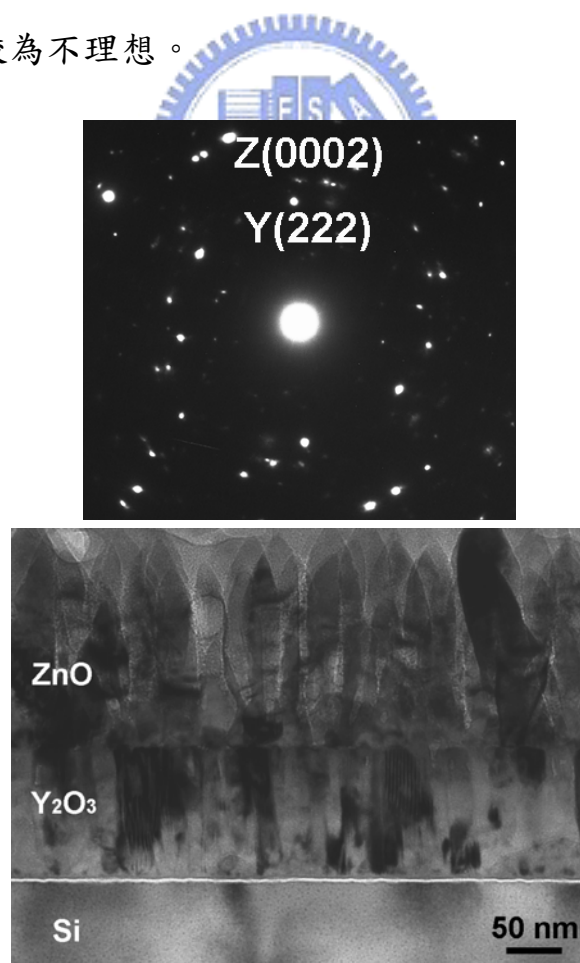


圖 4-9 Y12 試片氧化鋅薄膜橫截面 TEM 明場影像與界面 SAD 圖譜。

整體而言，經由 XRD、PL 與 TEM 分析可以確定在 $Y_2O_3/Si(111)$ 基板上可以成長出晶體品質較好的氧化鋅薄膜，其因為我們認為是在 $Si(111)$ 上可以成長出品質較佳的 Y_2O_3 薄膜，而品質較佳的 Y_2O_3 薄膜則提供了可以成長出品質佳的氧化鋅薄膜一個良好的緩衝層，因此我們在往後的實驗中都是選擇(111)方向的單晶基板(Si 與 YSZ)來成長 Y_2O_3 ，進而再成長氧化鋅薄膜於 Y_2O_3 緩衝層上。

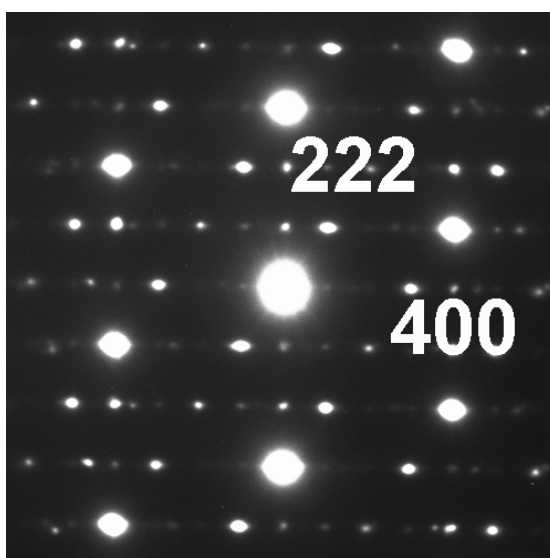
4-4 氧化鋅沉積於 $Y_2O_3/Si(111)$ 上不同成長時間之比較

在上一個章節我們已經確定 $Y_2O_3/Si(111)$ 基材是比較適合於成長氧化鋅薄膜，再接下來為了瞭解在 Y09 試片的鍍膜條件下，為何成長出頂端為尖錐狀的柱狀結構薄膜，也為了要瞭解氧化鋅在 Y_2O_3 上成核、成長的狀況，因此我們只改變成長時間，而讓其他實驗參數固定作了一系列的實驗，成長的時間我們設定了 10 分鐘(Y29 試片)、20 分鐘(Y27 試片)、30 分鐘(Y28 試片)與 60 分鐘(Y09 試片)，而基板的成長溫度都是維持在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ ，氮氣與氧氣的流量均為 500 sccm。在本章節中，我們主要是使用橫截式 TEM 影像來分析氧化鋅薄膜成核與成長的狀況。詳細的實驗參數詳列於表 4-1。

橫截式 TEM 結構分析

圖 4-10 為成長時間 10 分鐘(Y29 試片)之橫截面 TEM 明場影像與

擇區繞射圖譜。由明場影像無法觀察到在 Y_2O_3 緩衝層上有氧化鋅薄膜的蹤跡，另外從擇區繞射圖譜可以驗證出成長時間為 10 分鐘的情況沒有氧化鋅薄膜沉積上去，因為其繞射圖譜只有 Y_2O_3 繞射點的出現，沒有氧化鋅繞射點的貢獻，因此由明場影像與繞射圖譜可以得知成長時間為 10 分鐘的情況下，並無氧化鋅沉積在 Y_2O_3 上。推究其原因可能有二個原因，一可能為在鍍膜實驗的初期，前驅物揮發出來的量不是很穩定，因此被氮氣所帶進反應腔體之前驅物的量並不是足夠與氧氣在試片表面反應形成氧化鋅，所以造成在成長時間 10 分鐘的時候並沒有氧化鋅在試片表面形成；二則可能由於氧化鋅與 Y_2O_3 的晶格常數差異較大、兩者表面能的差異，造成在短時間成長與 $500^\circ C$ 基板溫度下無法克服成核的能障，需要更長的成長時間與更高的成長溫度才能克服能障；三則是 Y_2O_3 表面比較平整，所以比較少像 step 的 nucleation site 提供成核的位置。



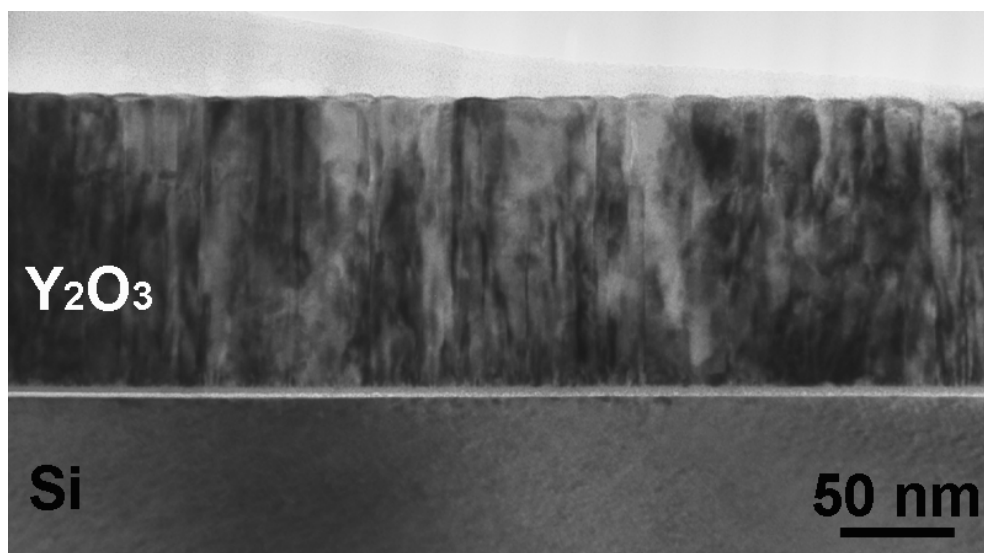


圖 4-10 Y29 試片氧化鋅之橫截面 TEM 明場影像與界面 SAD 圖譜。

圖 4-11 為成長時間 20 分鐘(Y27 試片)之橫截面 TEM 明場影像、界面擇區繞射圖譜與界面 HRTEM 影像。經過 20 分鐘成長的氧化鋅晶粒形狀呈現扁平的結構，氧化鋅側向成長的速度大於 c 軸方向成長的速度，此現象為二維的成長機制，其晶粒的大小為高度是 10 nm、寬度是 30 nm，晶粒高度的成長速率為 0.5 nm/min，成長大致上來說其結構已接近成膜的狀態，因此我們推測成長 20 分鐘之後已經完成氧化鋅成核的階段，假如把成長時間再拉長，則可能會開始進入成長的階段。氧化鋅與 Y_2O_3 兩者之磊晶關係可由擇區繞射圖譜得知為 $\{0002\}_{\text{ZnO}} // \{222\}_{\text{Y}_2\text{O}_3}$ 、 $\{11\bar{2}0\}_{\text{ZnO}} // \{440\}_{\text{Y}_2\text{O}_3}$ 、 $\langle 01\bar{1}0 \rangle_{\text{ZnO}} // \langle 112 \rangle_{\text{Y}_2\text{O}_3}$ 與 $\langle 2\bar{1}10 \rangle_{\text{ZnO}} // \langle 110 \rangle_{\text{Y}_2\text{O}_3}$ 。由氧化鋅的 SAD 圖譜可知並無額外的繞射點，這顯示每個氧化鋅的晶粒可視為單晶的氧化鋅。此外由以上兩者

的磊晶關係可以畫出氧化鋅與 Y_2O_3 界面原子接合的關係，圖 4-12 為兩者界面原子接合的示意圖。由界面 HRTEM 影像可以知道其界面平整而且沒有任何的界面層產生，這表示氧化鋅與 Y_2O_3 在鍍膜的過程並無化合反應發生。此外，也可以從 HRTEM 影像觀察到氧化鋅(0002)面之條紋平行於 Y_2O_3 (222)面之條紋，此結果與 SAD 圖譜顯示的磊晶關係符合。

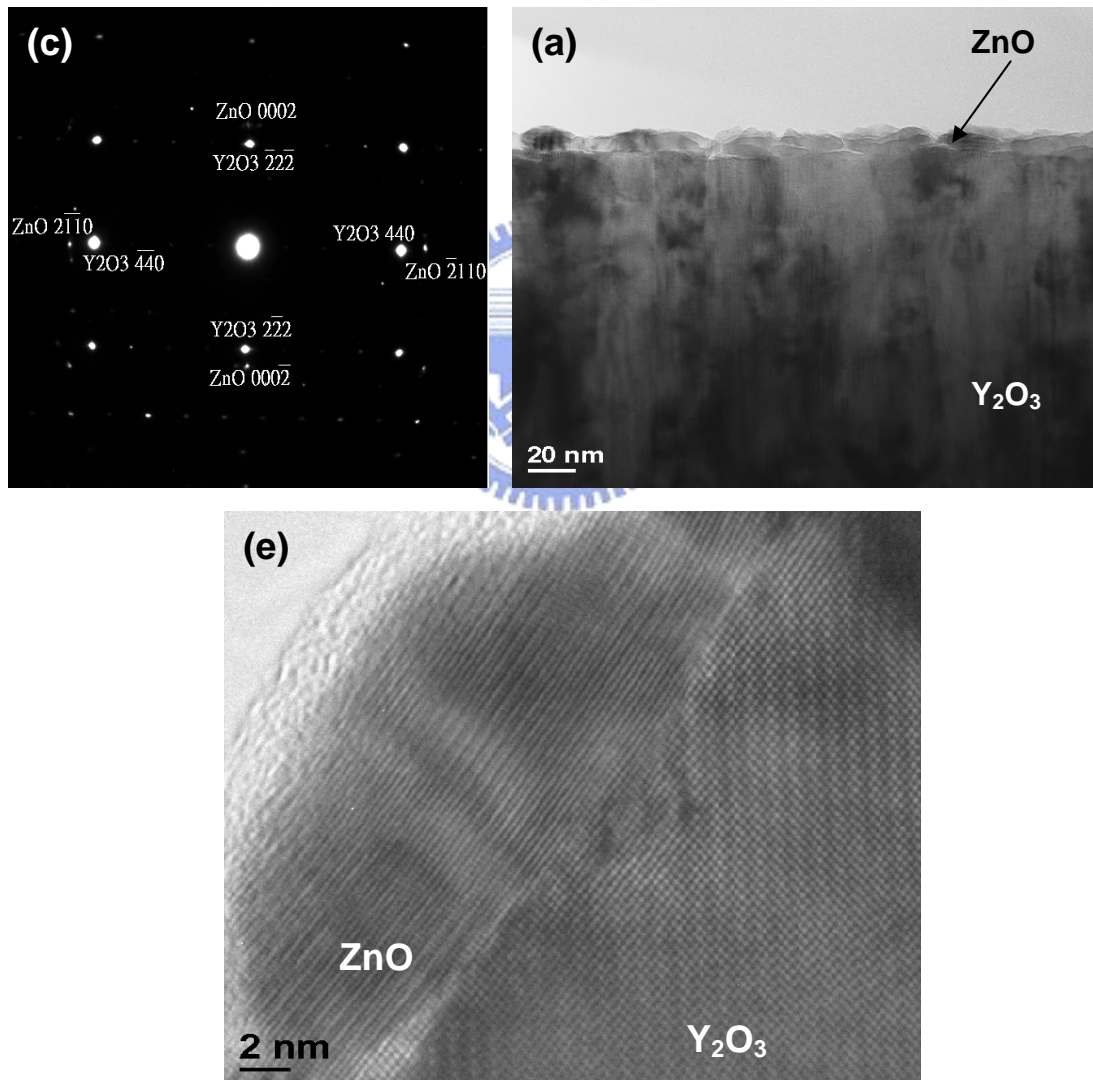


圖 4-11 Y27 試片氧化鋅之橫截面 TEM 明場影像、界面 SAD 圖譜與界面 HRTEM 影像。

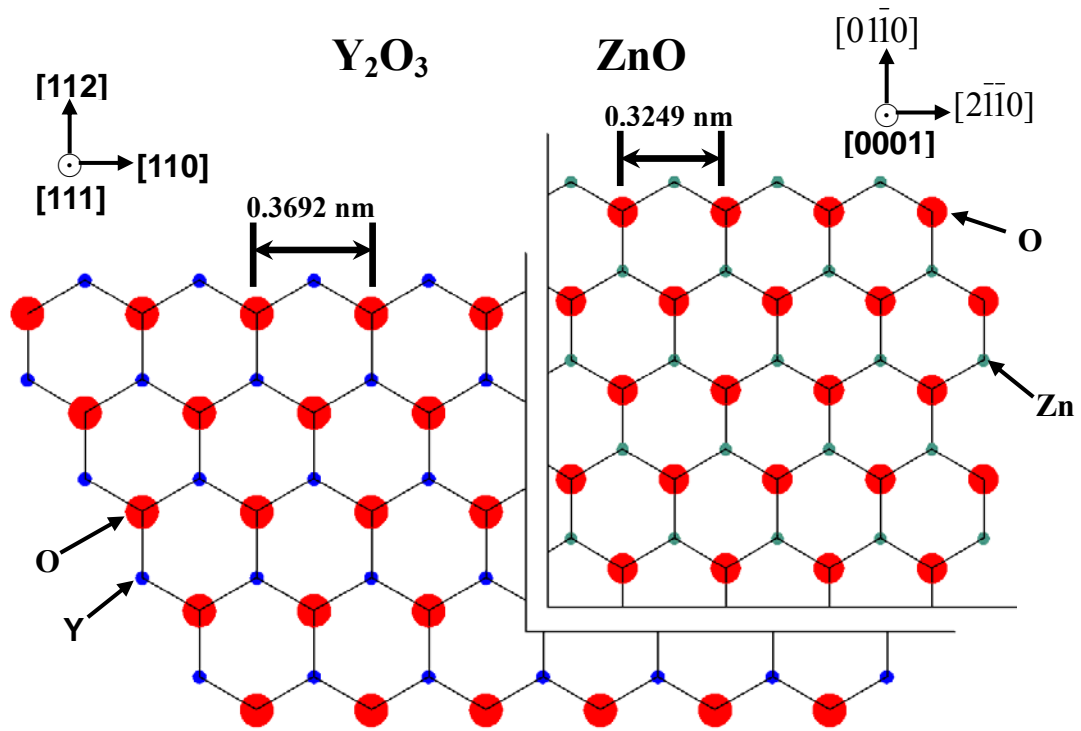


圖 4-12 為氧化鋅與 Y_2O_3 界面原子接合的示意圖。



圖 4-13 為成長時間 30 分鐘(Y28 試片)之橫截面 TEM 明場影像與界面擇區繞射圖譜。由明場影像可以觀察到氧化鋅薄膜已經成連續膜的狀態，而氧化鋅晶粒的形狀已由成核階段的扁平結構轉變成柱狀結構，其柱狀結構的晶粒大小大約為高度是 30 nm，寬度為 30 nm，晶粒高度的成長速率為 1 nm/min。由此可知在成長時間為 30 分鐘的情況下，已經開始在晶粒成長的階段，由圖 4-13 的影像可知氧化鋅的晶粒在側向的尺寸與成長 20 分鐘的氧化鋅晶粒側向尺寸幾乎相同，推測在成長 10 分鐘之後已經完成成核階段，已經幾乎停止側向成長，而朝 c 軸方向作成長，造成成長 30 分鐘之後晶粒側向尺寸幾乎沒有改變，而高度卻從 10 nm 增加到 30 nm，由薄膜橫截面的形貌可以知道由剛開始的二維成長轉變為後來三維成長的模式，我們推測其原因可能為氧化鋅成長在晶粒成長階段為 c 軸方向的成長速度遠大於側向成長的速度，而且從影像中也可以發現氧化鋅側邊方向的晶粒尺寸大約與底下 Y_2O_3 薄膜晶粒的尺寸相等，因此在氧化鋅成核的過程中其側向尺寸被 Y_2O_3 薄膜晶粒的尺寸所限制住。從界面繞射圖譜可知氧化鋅薄膜為一較為雜亂的晶粒分佈，這顯示在晶粒開始進入成長階段之後成長速度加快，導致個別氧化鋅晶粒成長方向不盡相同。

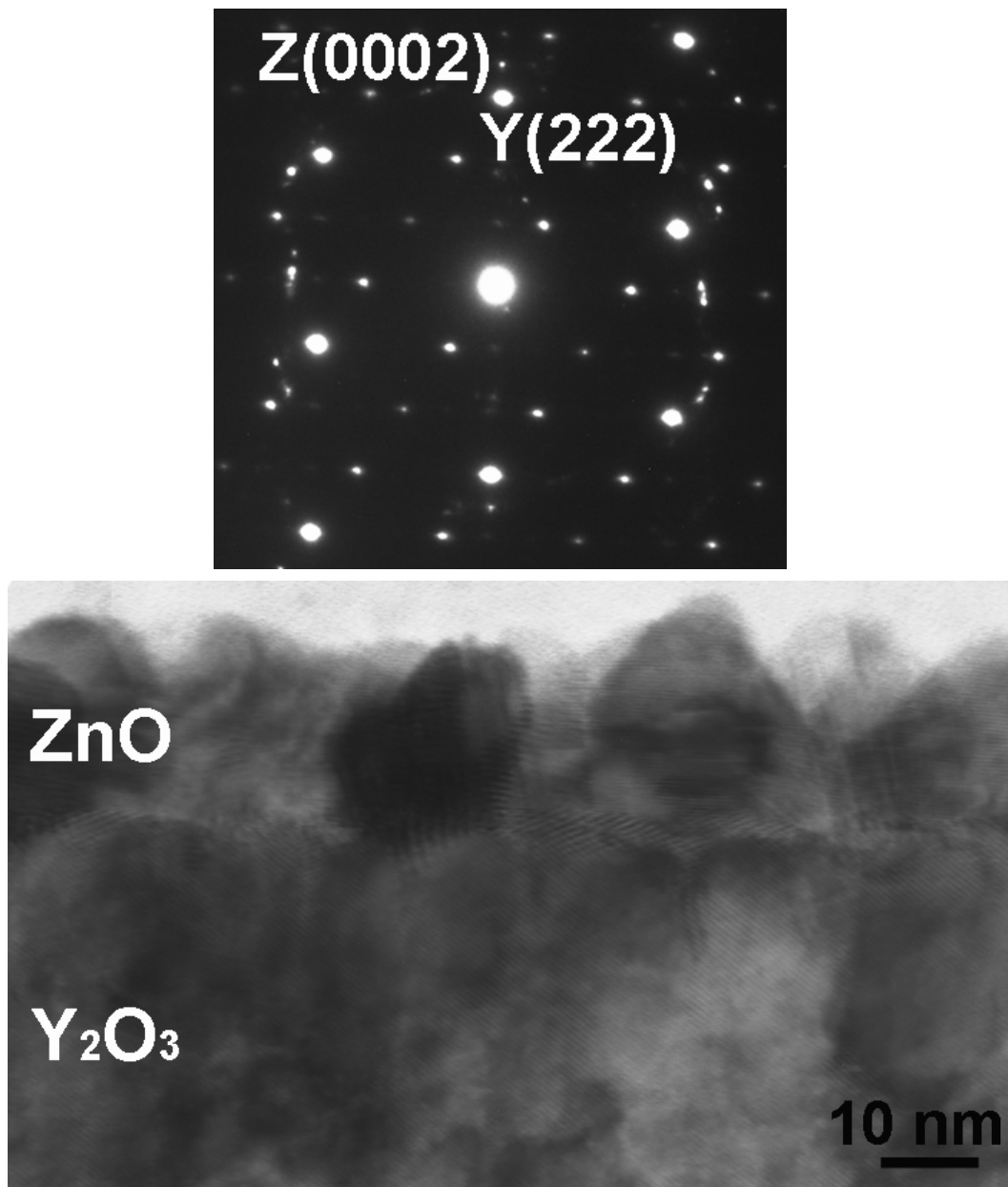


圖 4-13 Y28 試片氧化鋅之橫截面 TEM 明場影像與界面 SAD 圖譜。

圖 4-14 為成長時間 60 分鐘(Y09 試片)之橫截面 TEM 明場影像、界面擇區繞射圖譜與界面 HRTEM 影像。由明場影像可以觀察出氧化鋅薄膜的形貌為柱狀結構。薄膜的頂端呈尖端的形貌，頂端的部分不

是呈現連續膜的狀態，很明顯的是薄膜沿著 c 軸高順向性成長，其柱狀結構的晶粒大小分佈大約為 60~85 nm，薄膜柱狀高度約為 220~280 nm，成長速率大約為 3.67~4.67 nm/min，底下連續膜的厚度大約為 150 nm。薄膜與基板的界面平整，分析其界面繞射圖譜，只觀察到氧化鋅與 Y_2O_3 兩者的繞射點，並無其他額外的繞射點，從擇區繞射圖譜可知兩者磊晶關係為 $\{0002\}_{ZnO} // \{222\}_{Y_2O_3}$ 、 $\{11\bar{2}0\}_{ZnO} // \{440\}_{Y_2O_3}$ 、 $\langle 01\bar{1}0 \rangle_{ZnO} // \langle 112 \rangle_{Y_2O_3}$ 與 $\langle 2\bar{1}10 \rangle_{ZnO} // \langle 110 \rangle_{Y_2O_3}$ 。另外也可以觀察到氧化鋅(0002)面之繞射點有 split 與 arced 的現象，我們推測一部分的氧化鋅晶粒相對垂直於基板表面方向有著幾度微小的傾斜 (misorientation)，因此在氧化鋅的薄膜中一些晶粒彼此有著微小的傾斜的關係存在。從 HRTEM 影像可以觀察到其界面非常的平整而且沒有額外的界面層在界面產生，這反映出氧化鋅與 Y_2O_3 在鍍膜的過程中並不會互相反應。此外，可以從影像觀察到氧化鋅(0002)面之條紋平行於 Y_2O_3 (222)面之條紋，此結果與 SAD 圖譜顯示的磊晶關係符合。

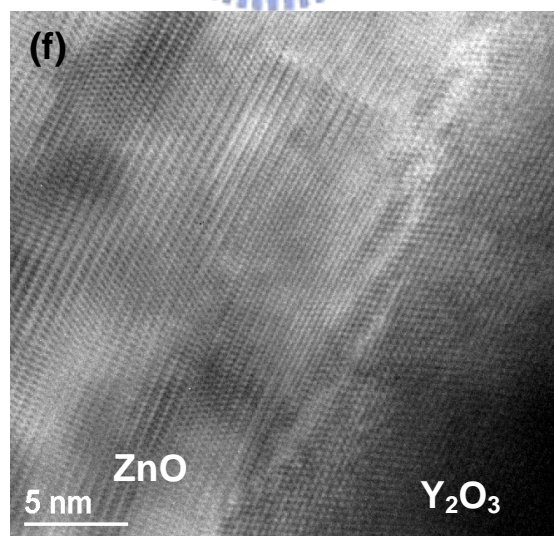
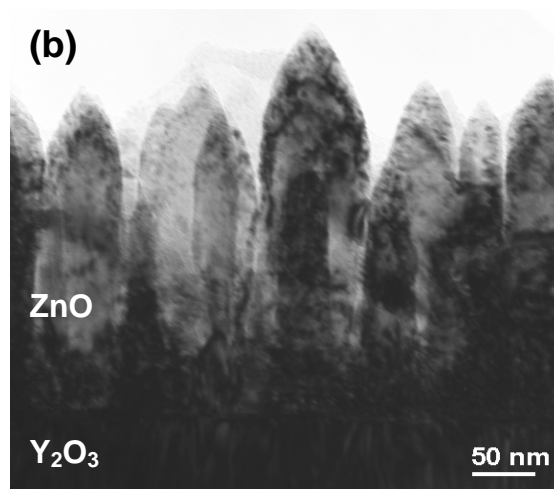
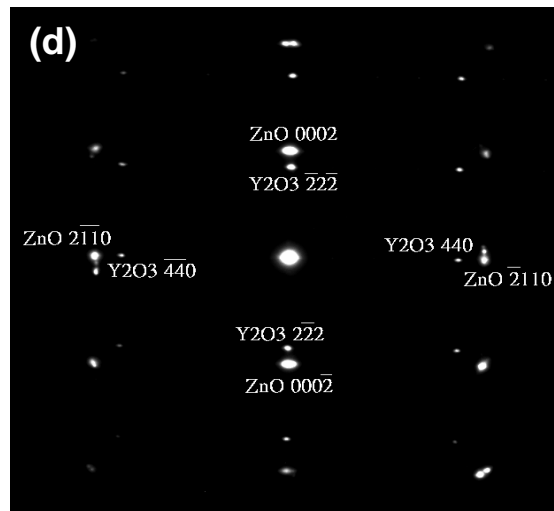


圖 4-14 Y09 試片氧化鋅之橫截面 TEM 明場影像、界面 SAD 圖譜

與界面 HRTEM 影像。

不同成長時間之薄膜型態分析與討論

經過成長時間 10 分鐘之後，並沒有發現氧化鋅有沉積在 Y_2O_3 緩衝層上；而成長 20 分鐘之後，氧化鋅薄膜為扁平的形貌而且為連續膜的結構，晶粒高度尺寸為 10 nm、側向方向尺寸為 30 nm；成長 30 分鐘之氧化鋅薄膜呈現尖錐的柱狀結構，其晶粒高度尺寸為 30 nm、側向方向尺寸為 30 nm；最後成長 60 分鐘之後，氧化鋅薄膜的形貌呈現柱狀結構，氧化鋅薄膜底部為 150 nm 厚度的連續膜，薄膜上半部為尖錐狀的不連續膜結構，總厚度大約為 220 nm~280 nm。

由成長時間 20 分鐘與 30 分鐘的薄膜型態比較，可以推測出在成長時間為 20 分鐘之前的成長模式為二維的側向成長模式，氧化鋅晶粒的側向成長尺寸主要是受到 Y_2O_3 晶粒尺寸的限制，成長時間大於 20 分鐘，其成長模式從二維轉變成三維的成長方式，原因可能為前驅物揮發的量並不是很穩定，在鍍膜初期因只有少量的鋅之前驅物揮發，到了鍍膜中後期前驅物大量揮發進入反應腔體，導致成長初期沉積速率很小，成長中後期成長速率增加很多，平均成長速率從 20 分鐘的 0.5 nm/min 到 30 分鐘的 1 nm/min 與 60 分鐘的 3.67~4.67 nm/min，成長速率與成長時間不是成線性關係，使得薄膜的成長方式為三維成長模式，形成頂端為尖錐狀的柱狀晶粒結構。Ashrafi 等人的研究團隊[2]也是使用 MOCVD 法來研究氧化鋅沉積在 6H-SiC 單晶基板上之成核

與成長的模式，他們發現在 6H-SiC 上一開始氧化鋅是以 2D 的方式進行成核，隨著氧化鋅成長的時間增加，2D 形狀的島狀氧化鋅會逐漸成長開始接合(coalescence)，當許多的島狀氧化鋅彼此接合在一起形成連續膜的時候，表面的形貌為柱狀的結構，氧化鋅成長的方向為強烈的 c 軸方向。此氧化鋅成核成長的模式與我們在 Y₂O₃ 上使用 MOCVD 法沉積氧化鋅的結果相類似，我們成長的氧化鋅，一開始也是呈現扁平的島狀形式，隨著成長時間的增加個別獨立的島狀氧化鋅逐漸接合在一起形成連續膜，然後繼續成長 c 軸方向柱狀結構的氧化鋅。由於氧化鋅三個表面能較低的(0001)、(11 $\bar{2}$ 0)與(10 $\bar{1}$ 0)平面，其個別表面能分別為 0.099 eV/Å²、0.123 eV/Å² 與 0.209 eV/Å² [3]，在成長的過程中，晶體成長優選方向會傾向於最低的表面能，以降低整體成長的自由能，因此在一般的成長條件下，另外兩個成長方向在成長階段會受到侷限，最後會成長出 c 軸方向的氧化鋅薄膜。Park 等人[4]使用 MOCVD 成長氧化鋅，改變不同的成長溫度，其結果發現在比較低溫的情況下氧化鋅形貌呈現柱狀結構，隨著溫度提高，薄膜形貌逐漸轉變為 nanarod 與 nanowire，顯現出強烈的 c 軸成長方向。

4-5 Y₂O₃ 對氧化鋅品質影響之探討

在上節的討論當中發現 Y₂O₃ 緩衝層對於氧化鋅成長的情況有著影響，因此在本章節將詳細討論 Y₂O₃ 品質的優劣是否直接影響到氧

化鋅薄膜的晶體品質，我們使用成長 20 分鐘(Y27 試片)試片的界面 HRTEM 影像來探討氧化鋅與 Y_2O_3 之間的關係，因為成長 20 分鐘的氧化鋅薄膜形貌為扁平晶粒，其晶粒成長方向與底下的 Y_2O_3 晶體方向有一定的特定關係，因此探討其兩者晶粒彼此的晶向關係是有助於瞭解氧化鋅成長於 Y_2O_3 緩衝層的情況。圖 4-15(a)為氧化鋅與 Y_2O_3 兩者晶粒具有特殊方向關係之 HRTEM 影像，HRTEM 影像中最右邊的氧化鋅晶粒為 grain 1，中間的晶粒為 grain 2。針對 grain 1 與 grain 2 分別取其快速傅立葉轉換(FFT)得到兩者之繞射圖譜，如圖 4-15(b)、(c)所示。由 grain 1 與 grain 2 兩者之繞射圖譜比較之後，發現 grain 2 之(0002)方向相對於 grain 1 來說有著輕微的 misorientation，這表示二個晶粒的(0002)面並不是一致的方向，而是彼此有一個傾斜的角度。從界面 HRTEM 影像可以觀察到在 Y_2O_3 層中有數個晶粒影響沉積於 Y_2O_3 表面的氧化鋅之成長方向，而且氧化鋅的晶粒大小是取決於底下 Y_2O_3 晶粒尺寸的大小。圖 4-15(d)、(e)分別為 grain 1 之 ZnO/ Y_2O_3 界面繞射圖譜與 grain 2 之 ZnO/ Y_2O_3 界面繞射圖譜。由兩者的界面繞射圖譜可以了解到每一個氧化鋅晶粒與其底下之 Y_2O_3 晶粒有著其特殊的方向關係，因此可以推測 Y_2O_3 層的品質會直接影響到氧化鋅薄膜的品質。此外，為了要了解氧化鋅 grain 1 與 grain 2 兩者之晶界的清況，因此我們使用對主要的繞射點取反傅立葉轉換(inverse FFT)得

到之高分辨 TEM 影像，如圖 4-16 所示。由影像可以明顯發現 grain 1 與 grain 2 之間的晶界為一個低角度晶界，此低角度晶界是由許多的刃差排(edge dislocation)所構成的。由以上的討論可知，藉由高分辨 TEM 影像我們認為 Y_2O_3 層的品質明顯的直接影響到沉積於上之氧化鋅薄膜品質，因此為了在 Y_2O_3 緩衝層上成長更好品質的氧化鋅薄膜，首先必須藉由改變實驗參數來改進 Y_2O_3 薄膜的晶體品質。



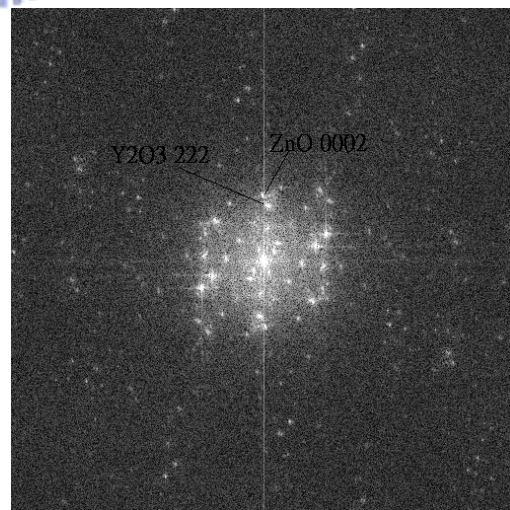
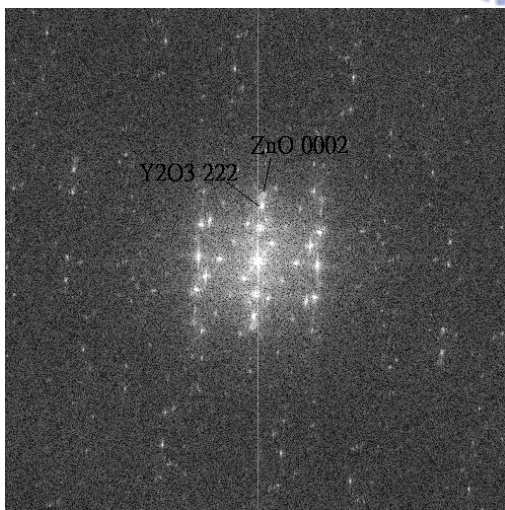
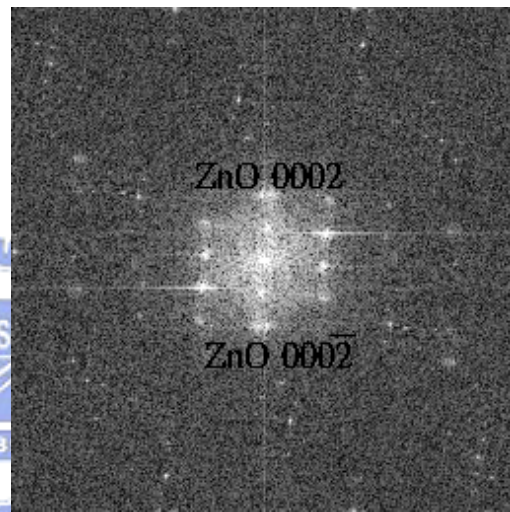
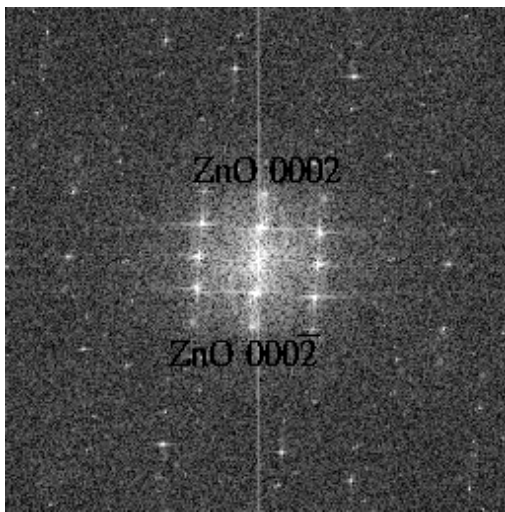
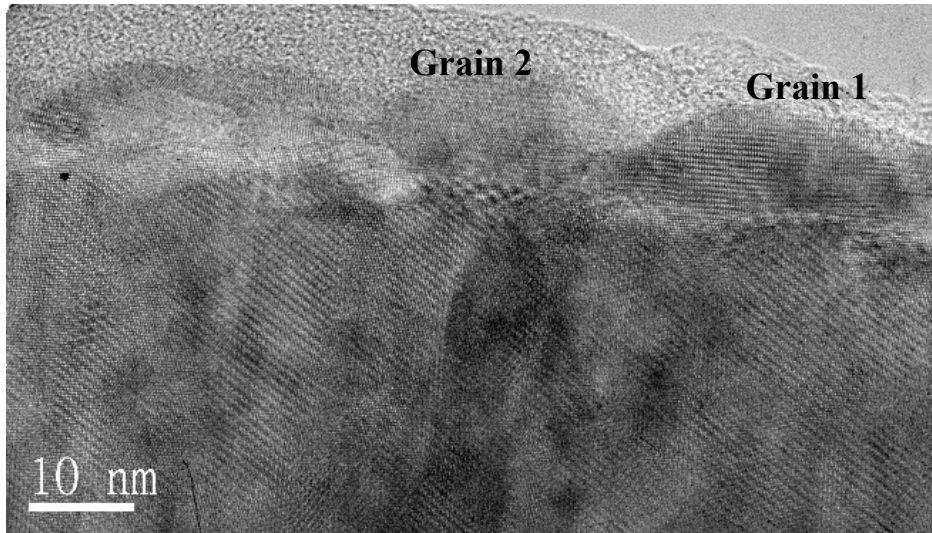


圖 4-15 Y27 試片之(a) 界面 HRTEM 影像，氧化鋅晶粒繞射圖譜 (b) Grain 1 與(c) Grain 2，ZnO/Y₂O₃ 界面之繞射圖譜 (d) Grain 1 與(e) Grain 2。

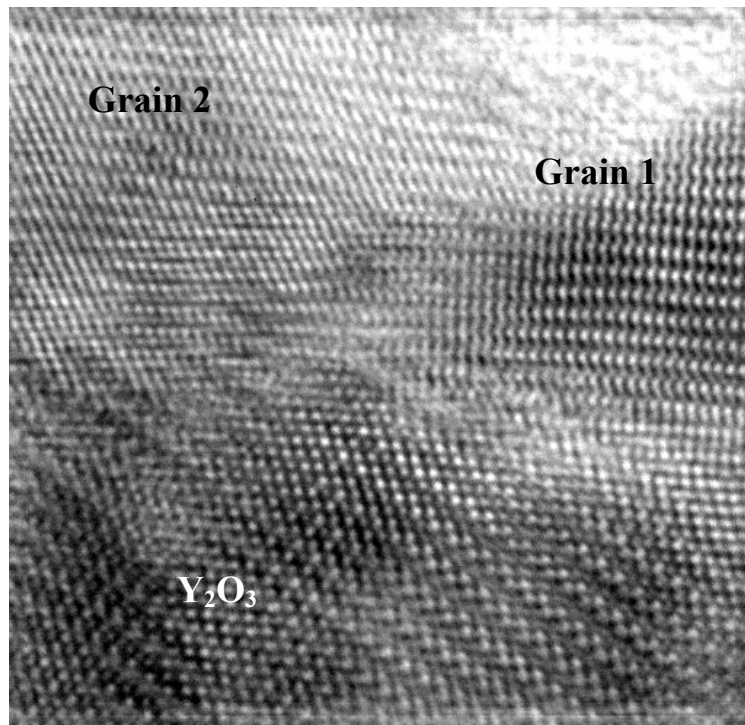


圖 4-16 Y27 試片之氧化鋅 Grain 1 與 Grain 2 晶界反傅立葉轉換高分辨 TEM 影像。

4-6 MOCVD 氧化鋅之結論

使用 MOCVD 成長氧化鋅薄膜於 Y_2O_3 緩衝層上，藉由不同的成長時間觀察氧化鋅成長的情況，(a)在成長時間 10 分鐘，並無氧化鋅薄膜沉積於上，其原因可能為初期前驅物揮發量不足，不能在表面形成氧化鋅、氧化鋅與 Y_2O_3 兩者晶格差異較大，造成短時間成長無法克服成核的能障；(b)在成長時間 20 分鐘，氧化鋅晶粒形狀為扁平的結構，此為 2D 的成長機制，晶粒尺寸為高度 10 nm、寬度 30 nm；(c)在成長時間 30 分鐘，氧化鋅晶粒形狀已轉變為柱狀結構的晶粒，側向方向已停止，主要的成長方向為 c 軸方向；(d)成長時間 60 分鐘，氧化鋅薄膜的形貌為柱狀晶結構，很明顯成長方向為 c 軸方向成長，

柱狀結構大小分佈約為 60~85 nm、高度約為 220~280 nm。

影響氧化鋅薄膜成長品質的因素主要在於 Y_2O_3 緩衝層之晶體品質與表面的粗糙度的情形，由於 Y_2O_3 容易受到水氣的影響，改變表面之平整度，其影響來自於大氣中的水氣與由前驅物加熱時揮發出來之水氣被帶入腔體內影響 Y_2O_3 表面情況，因此為了避免水氣對於 Y_2O_3 之影響，所以在後續的實驗中選擇使用 PLD 法 *in-situ* 成長氧化鋅薄膜。

4-7 參考文獻

- [1] F. Paraguay D., W. Estrada L., D. R. Acosta N., E. Andrade, M. Miki-Yoshida, “Growth, structure and optical characterization of high quality ZnO thin films obtained by spray pyrolysis”, *Thin Solid Films*, **350**, 192, 1999.
- [2] A.B.M.A. Ashrafi, Y. Segawa, K. Shin, J. Yoo, T. Yao, “Nucleation and growth modes of ZnO deposited on 6H-SiC substrates”, *Appl. Surf. Sci.* **249** (2005) 139-144.
- [3] I. W. Kim, S.J. Doh, C.C. Kim, Jung Ho Je, J. Tashiro, M. Yoshimoto, “Effect of evaporation on surface morphology of epitaxial ZnO films during postdeposition annealing”, *Appl. Surf. Sci.* **241** (2005) 179.
- [4] J. Y. Park, D. J. Lee, Y. S. Yun, J. H. Moon, B.-T. Lee, S. S. Kim, “Temperature-induced morphological changes of ZnO grown by metalorganic chemical vapor deposition”, *J. Crystal Growth* **276** (2005) 158.

第五章

PLD 氧化鋅沉積在 $Y_2O_3/Si(111)$ 基板上

上一章使用 MOCVD 法成長氧化鋅薄膜於 Y_2O_3/Si 基板上，大致瞭解氧化鋅晶粒在 Y_2O_3 緩衝層上成核與成長的狀況，本章則使用脈衝雷射蒸鍍法(PLD)成長氧化鋅薄膜在 $Y_2O_3/Si(111)$ 基板上。由於使用 PLD 可以讓試片不用從腔體取出的情況下完成氧化鋅成長在 Y_2O_3 緩衝層上的實驗，因此可以減少 Y_2O_3/Si 試片在大氣中暴露的影響，而使影響實驗的變因減至最低。此外，PLD 法對於成長氧化物薄膜是一種具有很多優點的鍍膜方法，除了有氧化物薄膜成分計量比準確的優點之外，也有在鍍膜的過程較無雜質會進入薄膜中的優點，經由實驗參數的控制可以容易的使用 PLD 沉積氧化物磊晶薄膜，因此除了 MOCVD 法可以成長大面積之高品質氧化鋅薄膜，亦可使用 PLD 法成長氧化鋅磊晶薄膜。在實驗參數設定方面，我們改變基板溫度與氧氣分壓兩個實驗參數，嘗試尋找出成長氧化鋅較佳的參數。在薄膜分

析方面，以 θ - 2θ 模式之 XRD 繞射圖譜鑑定薄膜晶體方向，使用 AFM 觀察氧化鋅表面之表面形貌與表面粗糙度，使用 PL 光激發光譜分析氧化鋅薄膜之發光特性，以橫截面 TEM 影像觀察薄膜橫截面形貌與其磊晶關係。詳細的實驗參數與其對應之試片編號列於表 5-1。

表 5-1 PLD 氧化鋅薄膜實驗參數

試片編號	基板	基板溫度, °C	氧分壓 (torr)	脈衝次數 (pulses)	雷射重複率 (Hz)
Y33	Y ₂ O ₃ /Si(111)	500	1	450	5
Y34	Y ₂ O ₃ /Si(111)	500	1 x 10 ⁻¹	450	5
Y35	Y ₂ O ₃ /Si(111)	500	1 x 10 ⁻²	450	5
Y36	Y ₂ O ₃ /Si(111)	500	1 x 10 ⁻³	450	5
Y37	Y ₂ O ₃ /Si(111)	400	1	450	5
Y38	Y ₂ O ₃ /Si(111)	400	1 x 10 ⁻¹	450	5
Y39	Y ₂ O ₃ /Si(111)	400	1 x 10 ⁻²	450	5
Y40	Y ₂ O ₃ /Si(111)	400	1 x 10 ⁻³	450	5
Y41	Y ₂ O ₃ /Si(111)	300	1	450	5
Y42	Y ₂ O ₃ /Si(111)	300	1 x 10 ⁻¹	450	5
Y43	Y ₂ O ₃ /Si(111)	300	1 x 10 ⁻²	450	5
Y44	Y ₂ O ₃ /Si(111)	300	1 x 10 ⁻³	450	5
Y66	Y ₂ O ₃ /Si(111)	500	1 x 10 ⁻³	175	1
Y67	Y ₂ O ₃ /Si(111)	500	1 x 10 ⁻³	150	1
Y68	Y ₂ O ₃ /Si(111)	500	1 x 10 ⁻³	125	1
Y69	Y ₂ O ₃ /Si(111)	500	1 x 10 ⁻³	100	1

Y70	Y ₂ O ₃ /Si(111)	500	1 x 10 ⁻³	75	1
Y71	Y ₂ O ₃ /Si(111)	500	1 x 10 ⁻³	50	1
Y72	Y ₂ O ₃ /Si(111)	500	1 x 10 ⁻³	25	1

* 1. Y33~Y44 試片之 Y₂O₃ 薄膜成長條件為：成長溫度 800 °C，氧分壓 10⁻¹ torr，脈衝次數 450 次，雷射重複率 5 Hz。

2. Y66~Y72 試片之 Y₂O₃ 薄膜成長條件為：成長溫度 800 °C，氧分壓 10⁻¹ torr，脈衝次數 500 次，雷射重複率 1 Hz。

5-1 PLD 製程之實驗設備與步驟

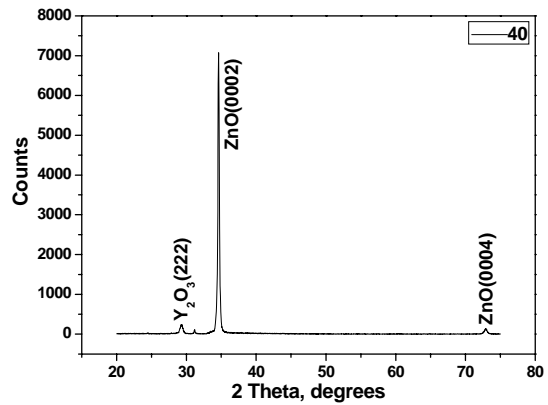
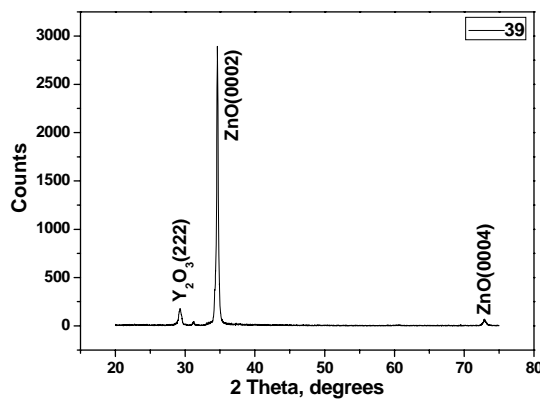
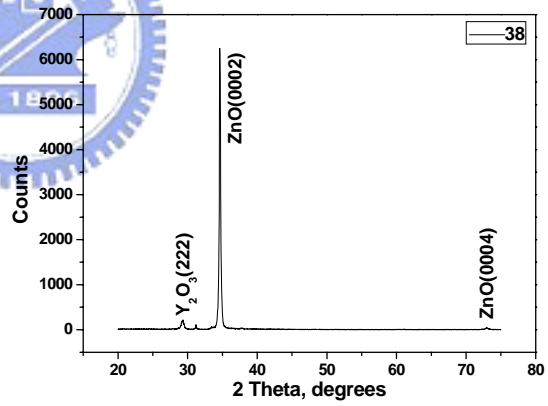
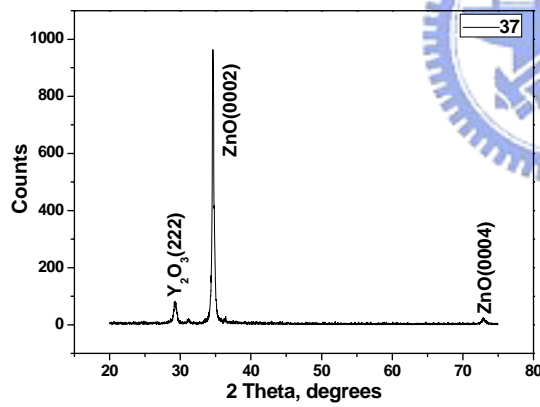
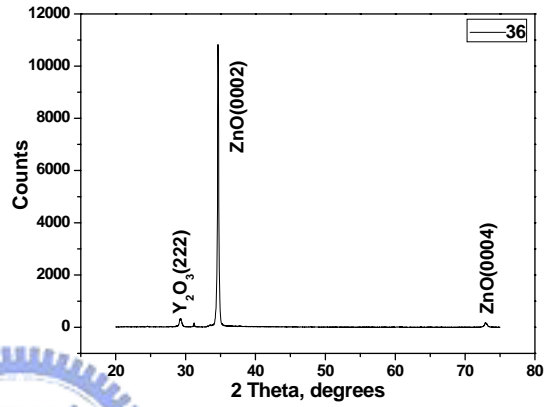
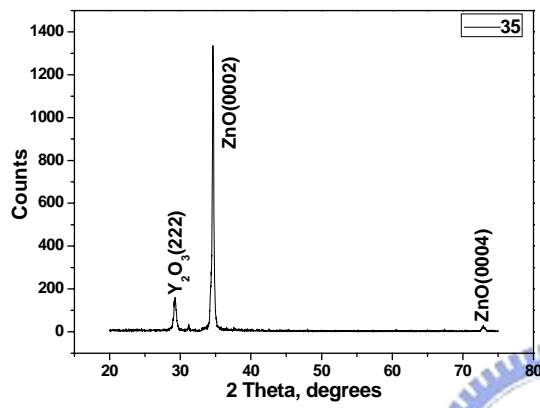
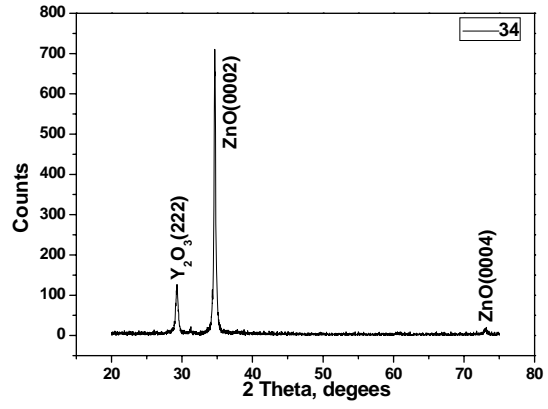
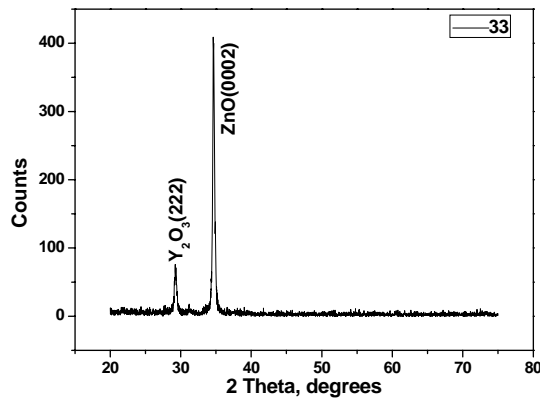
詳細之 PLD 系統已於第四章第一節敘述過，在本章不再詳述之。在本實驗中，主要是使用交大電物所之 PLD 鍍膜系統，靶材的使用是氧化鋅陶瓷靶(純度 99.995%)與 Y₂O₃ 陶瓷靶(純度 99.99%)，兩種靶材燒結密度均為 85% 以上。氧的來源均是使用超高純度(99.999%)的氧氣。實驗步驟方面，使用 PLD 在 Si(111)基板上沉積 Y₂O₃ 薄膜，接著直接繼續使用 PLD 在 Y₂O₃/Si(111)基板上沉積 ZnO 薄膜。首先，取 1 x 1 cm² 大小的 Si(111)基板，試片清潔步驟與前面的 Si 基板清潔步驟相同。清潔完畢的 Si(111)試片，直接放入鍍膜腔體，使用機械幫浦與渦輪分子幫浦將腔體背景壓力抽至 10⁻⁶ torr，接著將基板溫度從室溫升到 800 °C，在 800 °C 持溫 30 分鐘進行試片表面的清潔。沉積 Y₂O₃ 薄膜實驗參數為：1. 基板溫度 800 °C；2. 氧氣分壓 10⁻¹ torr；

3. 雷射來源重複率 5 Hz； 4. 雷射脈衝次數 450 次。接著在腔體不破真空的情況下，繼續在試片表面沉積氧化鋅薄膜，沉積氧化鋅的實驗參數為： 1. 基板溫度 300 °C、400 °C、500 °C；2. 氧氣分壓 1×10^{-3} 、 1×10^{-2} 、 1×10^{-1} 、1 torr；3. 雷射來源重複率 5 Hz； 4. 雷射脈衝次數 450 次。待鍍膜完畢，待基板溫度降至室溫即可將試片取出進行後續的分析。

5-2 PLD 氧化鋅在 $Y_2O_3/Si(111)$ 基板之結果與討論

XRD 分析

在 XRD 分析中使用 θ -2 θ 模式來鑑定氧化鋅薄膜成長晶面，圖 5-1 為試片 Y33~Y44 之 XRD 繞射圖譜，所有的繞射圖譜均顯示很強的氧化鋅(0002)面峰值，這代表氧化鋅薄膜均為 c 軸高順向性成長，不過如此就無法比較出各個實驗參數之差異性，因此我們將相同氧氣分壓、不同基板溫度之 XRD 圖譜合併一起比較，也將相同基板溫度、不同氧氣分壓之 XRD 圖譜一起作比較，這樣或許可以比較出不同參數之間的關係。



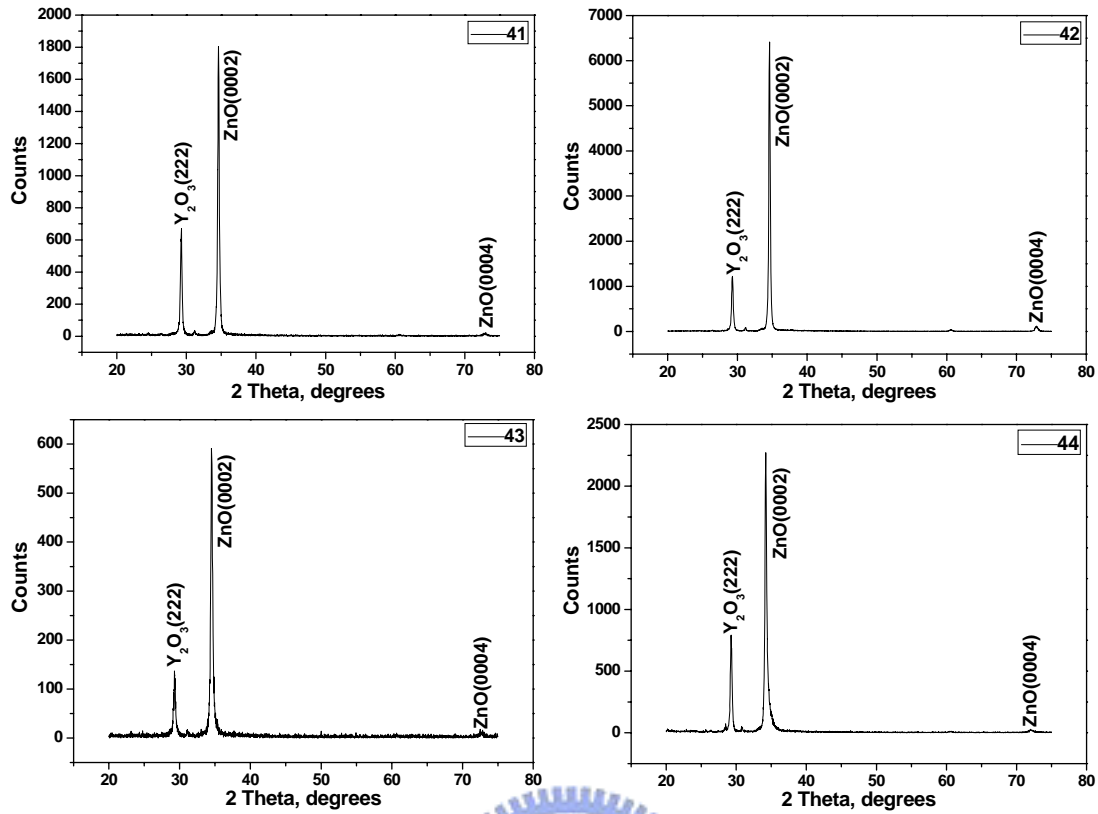


圖 5-1 為 Y33~Y44 試片之 θ - 2θ 模式 XRD 繞射圖譜。

圖 5-2 為基板溫度 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 不同氧氣分壓(1×10^{-3} torr)之 XRD 圖譜。基板溫度為 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 時，氧化鋅(0002)面 rocking curve 半高寬之大小隨著氧分壓降低而變小，此結果表示在 10^{-3} torr 的低氧壓參數得到氧化鋅薄膜品質較佳，氧分壓越高氧化鋅薄膜的品質越不佳，顯示出成長溫度 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的狀況下，在低氧分壓的環境比較利於氧化鋅成長。

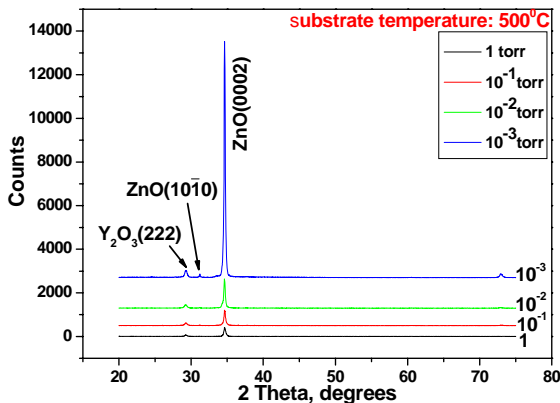
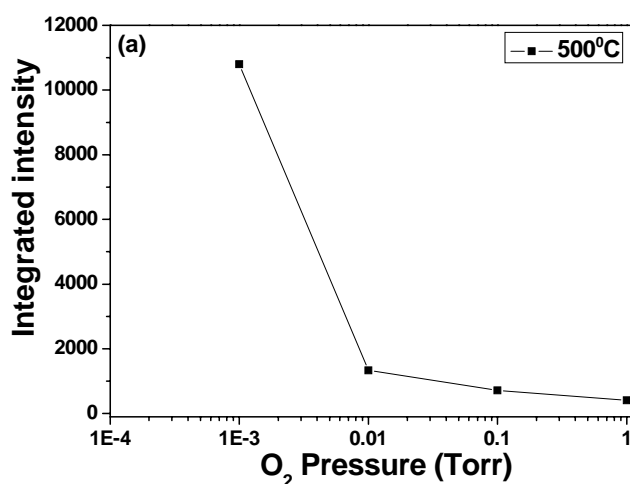


圖 5-2 基板溫度 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 不同氧氣分壓($1 \sim 10^{-3}$ torr) XRD 圖譜。

圖 5-3 為在固定基板溫度 500 °C 下，XRD 氧化鋅(0002)峰值相對強度、半高寬大小、氧化鋅晶粒大小、(0002)面 d 值與不同氧分壓之趨勢圖表、固定氧分壓 1×10^{-3} torr 下不同成長溫度與(0002)面半高寬之趨勢圖。分析(0002)面峰值的強度可以發現當氧分壓越低時峰值的強度就越強，這顯示在低氧分壓下會成長晶體品質較佳的薄膜。分析其(0002)面半高寬大小也有此趨勢產生。不過分析(0002)面 d 值的大小發現氧分壓在 $10^{-2} \sim 1$ torr 的範圍，(0002)面 d 值並沒有變化，可能在氧分壓大於 10^{-3} torr 的情況下，氧分壓的改變並不會影響到 d 值的變化。此外在氧分壓 10^{-3} torr 下，成長溫度越高其(0002)面半高寬越小，此代表成長之薄膜品質越好。Kim 等人在固定基板溫度的情況下改變不同的氧分壓(從 $5 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-1}$ torr)研究氧分壓對成長氧化鋅薄膜的晶體品質與 PL 發光性質的影響[1]，Kim 等人得到了與本實驗大致相似的結果，他們發現氧分壓在 $5 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-2}$ torr 之間有較好的晶體品質與發光特性。另外也有一些文獻[2, 3]指出在較高的氧分壓情形下，較多氧原子的補充可以減少氧化鋅薄膜的氧空缺，進而增加薄膜的晶體品質。Jo 等人[4]也是針對氧分壓對於氧化鋅晶體品質的影響進行一系列的分析，結果為當氧分壓大於一個適當的值 > 100 mtorr 時，氧化鋅的晶體品質開始變差，其原因在於氧分壓較高的情形下多餘的氧原子形成 O-H 鍵結，導致在薄膜中產生 O-H 缺陷，

而 H 原子的來源可能是殘留在成長腔體內部所貢獻的。通常來說，在使用 PLD 法成長氧化物薄膜時。薄膜成長的特性(包括成長的方向與微結構)對於氧分壓的變化是極為敏感的，因此在成長氧化鋅薄膜氧分壓是一個重要的實驗參數。由靶材被雷射濺鍍出來的原子與分子團在基板表面重新排列的情況直接影響到薄膜的結晶度，成長的過程中到達基板表面的原子必須有足夠的時間與能量藉由表面的擴散機制遷移到能量最穩定的位置上，假如原子在表面沒有足夠的時間與能量進行排列的話，則成長出來的薄膜品質就會不佳。原子在試片表面的擴散機制由基板的溫度與到達表面的原子的能量來決定，至於沉積速率則決定了原子在表面排列的時間，比較慢的沉積速率可以讓原子有足夠的時間擴散到適當的晶格位置。在一個 PLD 的 plume 中原子的平均能量大約為 10 eV 的等級範圍[5]，在一個氧分壓較高的氣氛環境中，較多的氧原子會讓從靶材出來的原子與分子團能量降低(原子與分子團比較有機會在到達試片表面之前與氧原子做碰撞，導致能量降低)，所以我們推測在較高的基板溫度(500 °C)決定氧化鋅晶體品質的主要因素為氧分壓的多寡，較高的氧分壓會導致薄膜品質降低。在基板溫度 300 °C 的狀況下，氧化鋅(0002)面峰值強度最強的氧分壓並不是 10^{-3} torr 而是 10^{-1} torr，這代表在 300 °C 的成長溫度下，氧分壓為 10^{-1} torr 時成長的氧化鋅薄膜品質較佳，因此我們推測在較低的基

板溫度(300 °C)情形下，在成核階段會有較多的氧化鋅成核於試片表面，成核的情況較在高溫情況為佳，因此較多氧原子的補充可以減少氧空缺的產生增加氧化鋅成核的品質，彌補了在低溫情況薄膜成長品質不佳的現象，不過氧分壓增加到 1 torr 的時候，過多的氧原子散射欲沉積原子與分子團的情況更嚴重，因此我們發現不管基板溫度是多少，氧分壓 1 torr 的情況下成長的薄膜品質都不佳。圖 5-4 為氧分壓 10^{-3} torr 時，不同基板溫度(300 °C~500 °C)之 XRD 圖譜。低氧壓 10^{-3} torr 的情況下，當成長溫度越高氧化鋅(0002)面峰值強度越強，氧化鋅薄膜晶體品質越好，顯示在較高溫度的情況下，氧化鋅比較傾向於低氧分壓成長。然而在高氧分壓(10^{-1} torr)的情況下，在較低的成長溫度(300 °C)反而成長品質較好之氧化鋅薄膜。由 XRD 圖譜結果綜合來說在成長溫度 500 °C、低氧壓 10^{-3} torr 的實驗參數，成長氧化鋅薄膜品質為最佳，此現象顯示出成長氧化鋅薄膜之條件偏向於低氧分壓，其趨勢與使用 PLD 法成長氧化鋅的文獻所報導之結果不謀而合[6]。



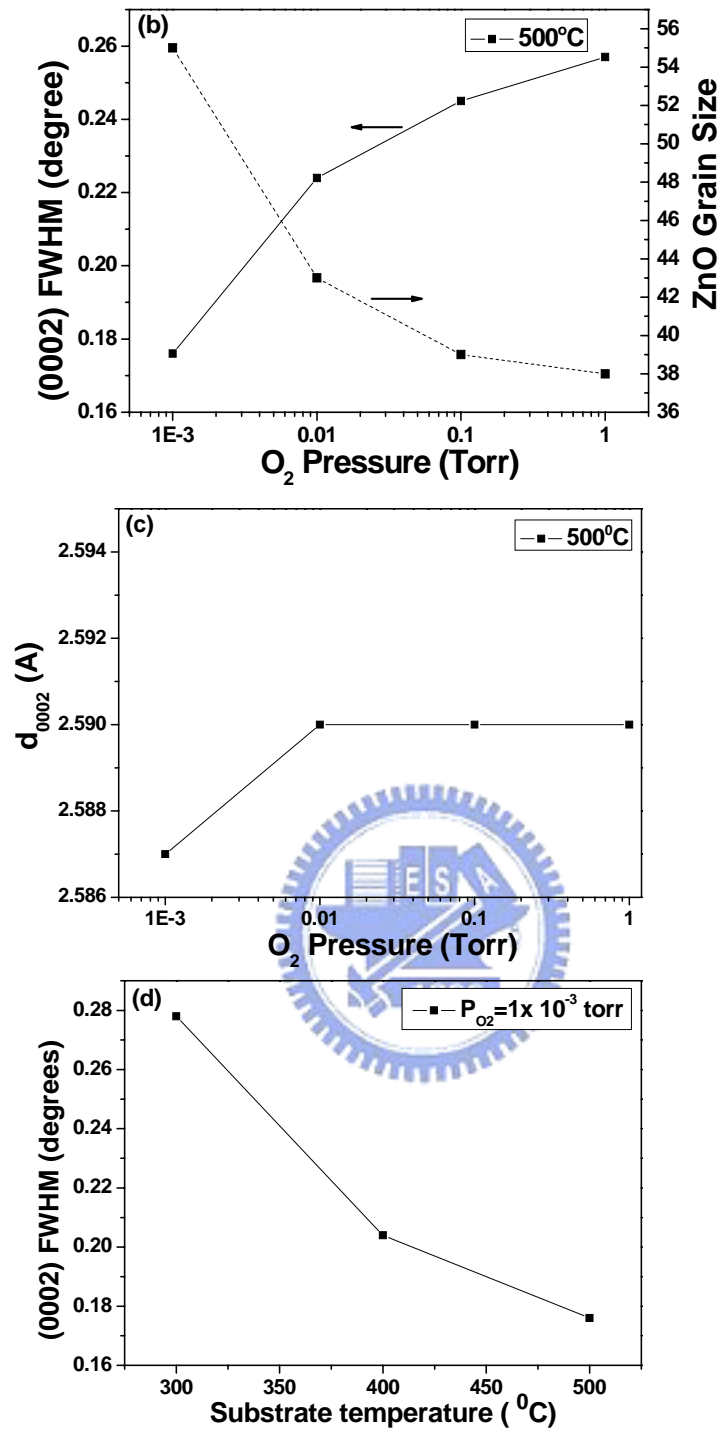


圖 5-3 為固定基板溫度 500 °C 下，(a) XRD 氧化鋅(0002)峰值強度、(b) (0002)面峰值半高寬大小、(c) (0002)面 d 值與不同氧分壓之趨勢圖表、(d)為固定氧分壓 1×10^{-3} torr 下不同成長溫度與(0002)面半高寬之趨勢圖。

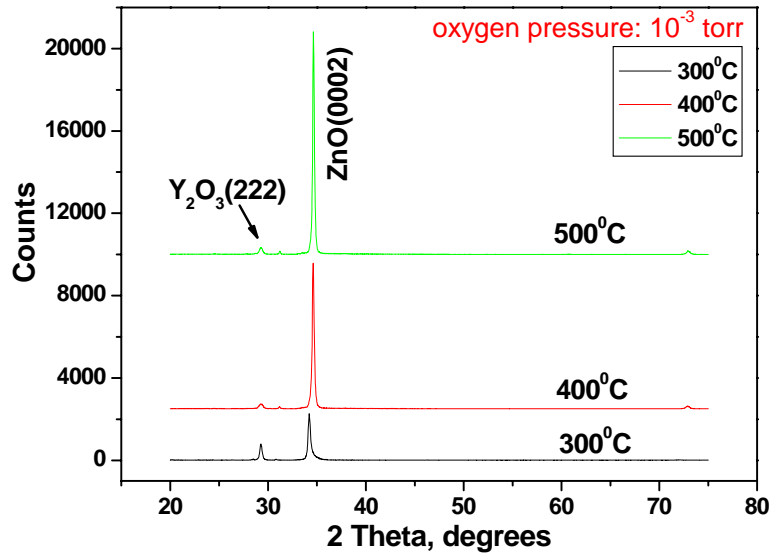


圖 5-4 為氧分壓 10^{-3} torr 時，不同基板溫度(300 °C~500 °C)之 XRD 圖譜。

AFM 表面形貌分析

使用 AFM 來觀察不同基板溫度與不同氧分壓成長的薄膜表面形貌與粗糙度。圖 5-5 為固定基板溫度 500 °C、四種不同氧分壓 (Y33~Y36 試片) 之 AFM 2d 影像，在氧分壓為 1 torr (Y33 試片) 的情況下表面的粗糙度(rms)為 3.65 nm，在四種氧分壓中，Y33 試片之表面粗糙度為較低的情況，而氧分壓 10^{-1} ~ 10^{-3} torr (Y34~Y36) 的試片表面粗糙度(rms)大約都是在 5~5.6 nm 之間，此顯示在固定成長溫度 500 °C 下，氧分壓較高會有較低的表面粗糙度，而且氧分壓越低其表面粗糙度越大。

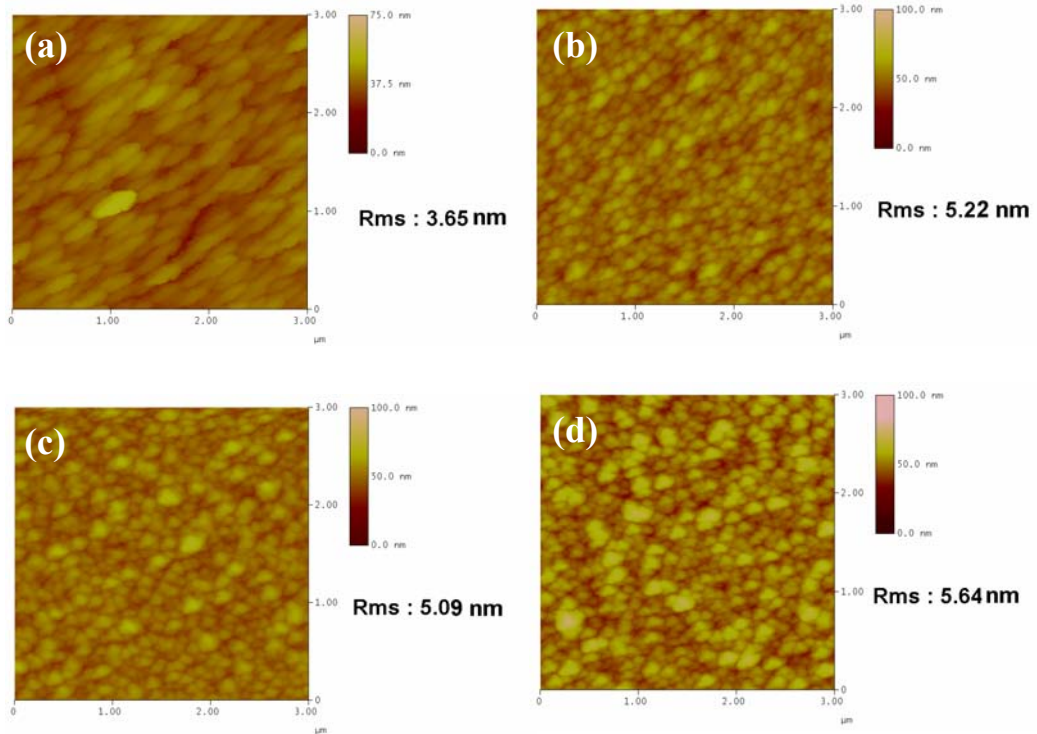


圖 5-5 為固定基板溫度 500 °C，氧分壓 (a) 1 torr，(b) 10^{-1} torr，(c) 10^{-2} torr，(d) 10^{-3} torr 之 AFM 2d 影像。

圖 5-6 則為固定基板溫度 400 °C、四種不同氧分壓(Y37~Y40 試片)之 AFM 2d 影像，氧分壓 1 torr 與 10^{-1} torr 的試片(Y37 與 Y38)，兩者的表面粗糙度(rms)分別為 13.1 與 10.32 nm 遠大於較低氧分壓 10^{-2} 與 10^{-3} 的試片(Y39 與 Y40)，Y39 與 Y40 試片兩者的表面粗糙度分別為 3.31 與 3.19 nm，由此可以得到一個結果就是在成長溫度 400 °C 的情況下薄膜之表面粗糙度隨著氧分壓降低而逐漸減少，而且表面晶粒的尺寸也隨著氧分壓降低而變小。

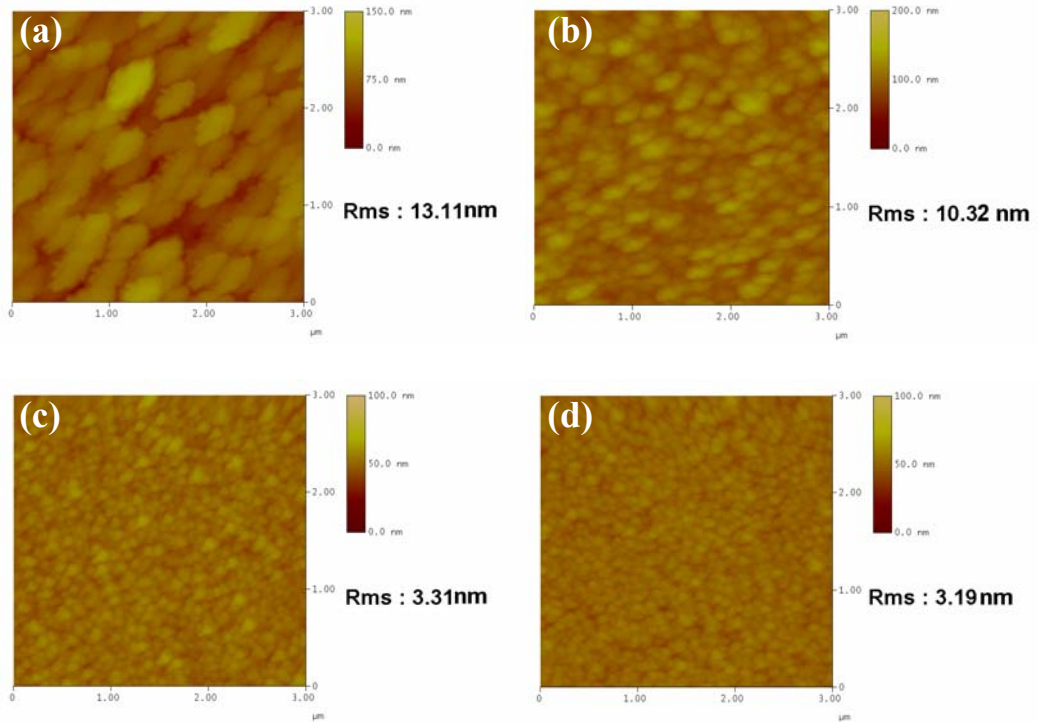


圖 5-6 為固定基板溫度 400 °C，氧分壓 (a) 1 torr，(b) 10^{-1} torr，(c) 10^{-2} torr，(d) 10^{-3} torr 之 AFM 2d 影像。

圖 5-7 為固定基板溫度 300 °C、四種不同氧分壓(Y41~Y44 試片) 之 AFM 2d 影像，Y41(氧分壓為 1 torr)、Y42(10^{-1} torr)、Y43(10^{-2} torr)、Y44(10^{-3} torr)試片表面粗糙度(rms)分別為 4.97、1.63、0.46、0.69 nm，因此在 300 °C 的成長溫度下氧化鋅表面粗糙度隨著氧分壓降低而降低，此趨勢與在成長溫度 400 °C 的情況一致，而且在氧分壓低於 10^{-2} torr 的情況下，沉積的氧化鋅表面粗糙度很小，這代表可以成長出很平整的氧化鋅薄膜。

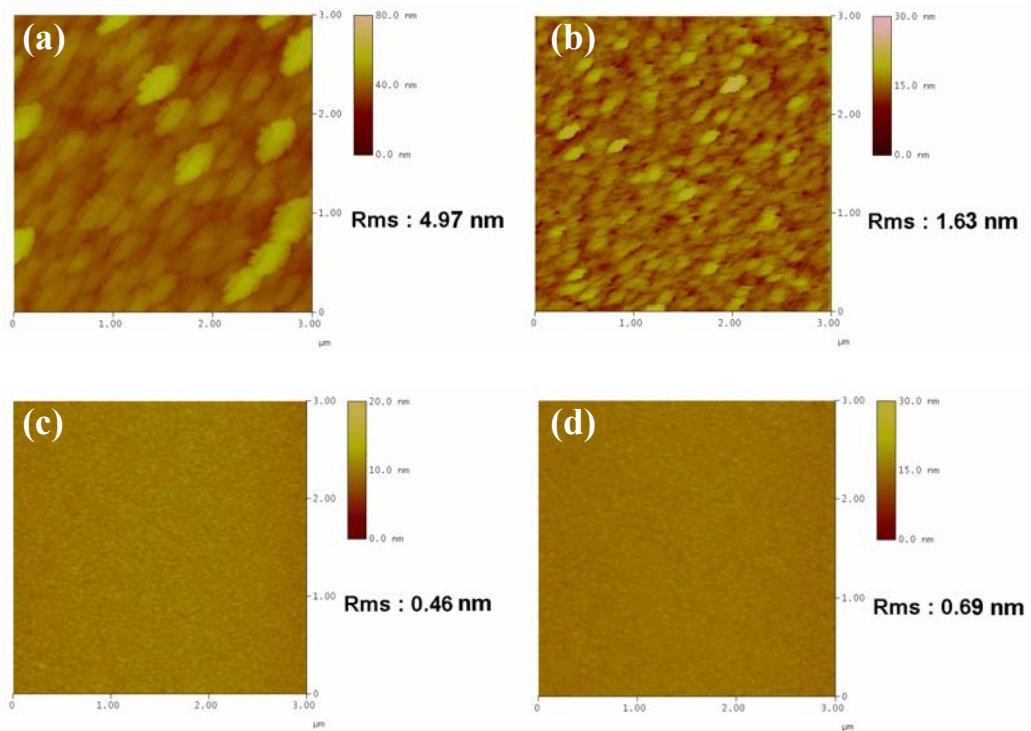


圖 5-7 為固定基板溫度 300 °C，氧分壓 (a) 1 torr，(b) 10^{-1} torr，(c) 10^{-2} torr，(d) 10^{-3} torr 之 AFM 2d 影像。

綜合分析三個成長溫度的 AFM 影像，我們觀察到幾個值得討論的情況，一為在氧分壓 1 torr 的情況下，三種不同的成長溫度所成長的試片晶粒形狀與大小相類似，這代表在固定氧分壓為 1 torr 的情況下，晶粒的形狀與尺寸大小與成長溫度比較無直接的影響。此外，氧分壓 1 torr 條件之氧化鋅晶粒為拉長的晶粒形狀與其他氧分壓條件的晶粒形狀不相同，所以在高氧壓的條件下因為氧氣比較充足導致成長的晶粒尺寸比較大，晶粒形狀也與其他氧分壓條件的不一樣；二為在成長溫度 300 °C 與 400 °C 的條件下，低氧壓所成長的氧化鋅晶粒尺寸較小而且表面也比較平整，在低溫的情況下成核的情況較為平坦，

導致後續在成長階段的薄膜表面較為平坦；三為在成長溫度為 500 °C 的條件下，因為成長溫度較高所以在成長階段利於晶體成長，因此氧化鋅晶粒尺寸也比其他較低溫度的晶粒來的大，值得注意的是低氧壓的條件下成長的表面粗糙度相較於高氧壓的條件來的大，此與 300 °C 與 400 °C 的結果有著不同的趨勢。四為在低氧壓(10^{-3} 、 10^{-2} torr)的條件下，氧化鋅表面的粗糙度與晶粒尺寸會隨著成長溫度升高而變大，此結果與基本的晶體成長理論相吻合，當晶體成長的溫度越高時，反應的分子團在表面的遷移動能較大，分子團比較容易移動到較適合的成長位置，導致其成長的晶粒尺寸也會隨之變大。五為在氧分壓 1 torr 的情況下，表面晶粒為沿著某特定方向成長之長條形狀，此特定方向經推測可能為 $\langle 02\bar{2} \rangle$ 方向，然而隨著氧分壓降低，其晶粒的形狀趨向於等軸的形狀。

TEM 薄膜結構分析

在 TEM 的分析中我們取 Y36 試片來進行結構與界面的分析，原因為從 XRD 的結果可以得知 Y36 試片之晶體結構較佳，可以使用 TEM 進行更深入的結構分析。圖 5-8 為 Y36 試片之橫截面 TEM 明場影像與界面 SAD 圖譜，明場影像顯示出氧化鋅的晶粒形貌為柱狀結構，其晶粒彼此呈現很大變化的黑白對比，這強烈的黑白對比代表著

晶粒與晶粒間並不是很一致的往 c 軸成長，而是彼此有著微小的傾斜情況，此狀況可以從 SAD 圖譜中得到驗證，大多的晶粒幾乎是朝著 c 軸成長，從 SAD 圖譜也發現氧化鋅(0002)的繞射點有分離成有弧度的現象，此現象代表有一些的氧化鋅晶粒並不是 c 軸方向整齊的排列，相對於垂直基板的方向，這些晶粒有著幾度的傾斜方向，而且大部分氧化鋅晶粒的尺寸都大於使用 MOCVD 成長的氧化鋅晶粒尺寸。另外從影像可以量測得到氧化鋅層與 Y_2O_3 層厚度分別為 180 nm 與 40 nm，換算成沉積速率分別為 0.4 nm/pulse 與 0.1 nm/pulse，而 0.4 nm/pulse 的沉積速率在本實驗中可以換算成 120 nm/min 的沉積速率，此沉積速率太過於快速，才會導致有一些氧化鋅晶粒 c 軸成長方向傾斜，而且也使其薄膜表面粗糙度變大。圖 5-9 則為氧化鋅與 Y_2O_3 界面 HRTEM 影像，從影像可以觀察到非常平整的介面而且沒有任何的介面層在兩者的介面產生，代表氧化鋅與 Y_2O_3 在鍍膜的過程中並沒有產生其他的化合反應，這樣的結果與使用 MOCVD 法的結果相同。氧化鋅(0002)面的晶格條紋與 Y_2O_3 (222)面的晶格條紋平行，此結果與 SAD 圖譜所顯示的孪晶關係相吻合。我們先定義左邊的晶粒部分為 ZnO grain 1 與 Y_2O_3 grain 1，右邊的晶粒部分為 ZnO grain 2 與 Y_2O_3 grain 2。氧化鋅的 grain 1、grain 2 之晶界位置與 Y_2O_3 的 grain 1 與 grain 2 之晶界位置是在相同的垂直線上，這代表氧化鋅晶粒與晶

粒之間相互的關係與底下 Y_2O_3 的晶粒關係有著很大的影響。

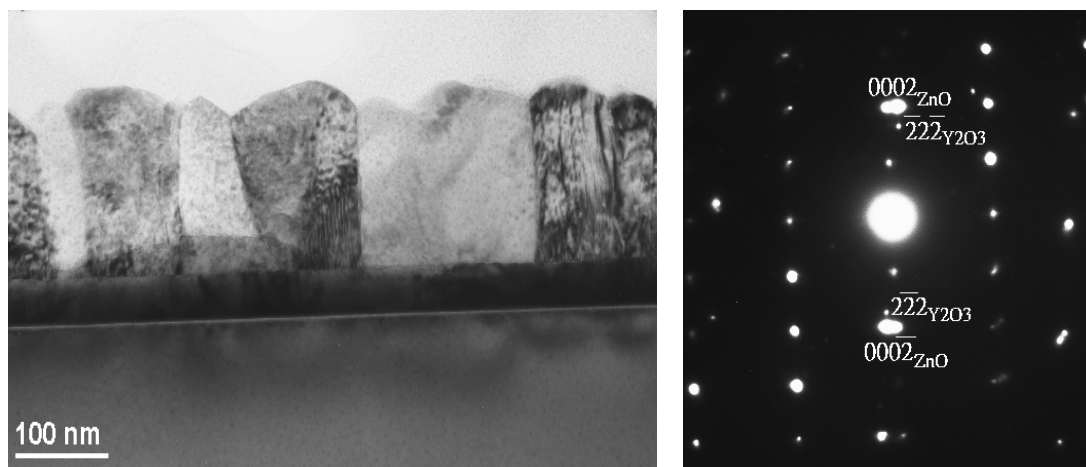


圖 5-8 為 Y36 試片之橫截面 TEM 明場影像與界面 SAD 圖譜。

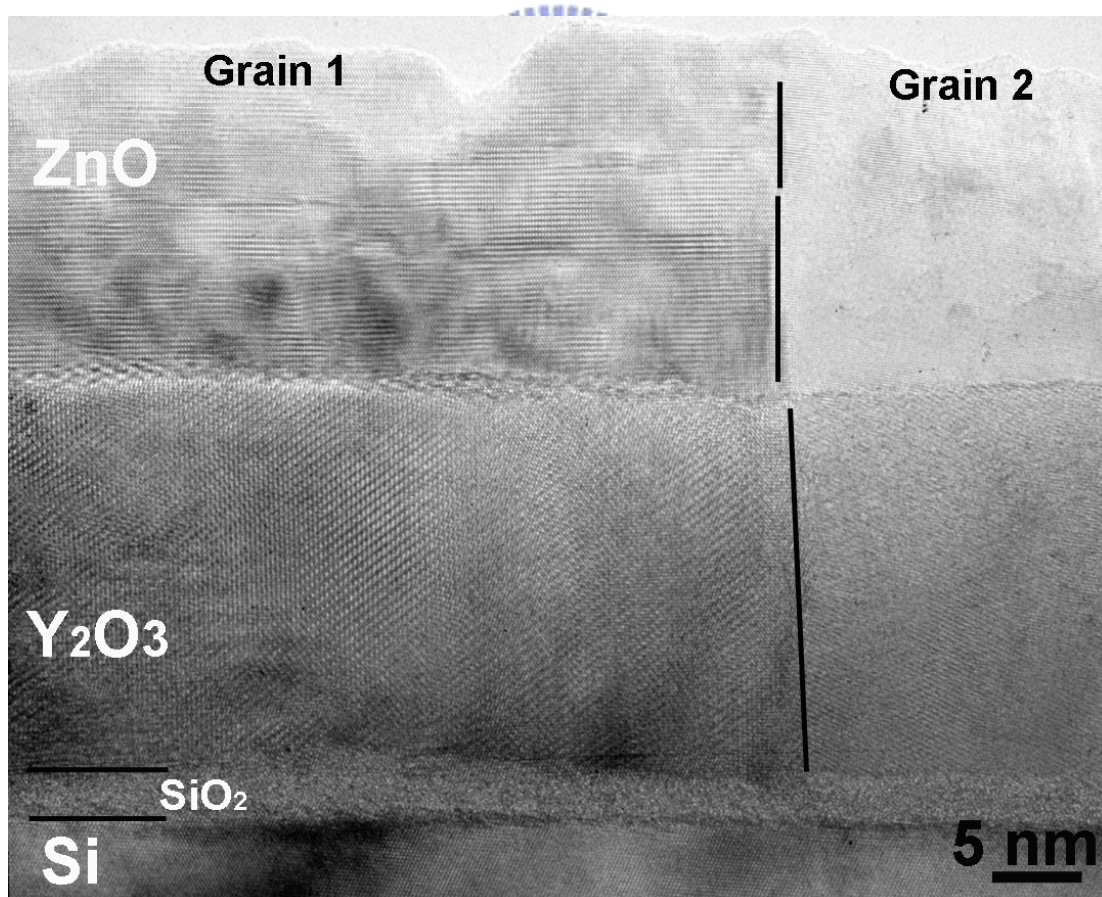


圖 5-9 為氧化鋅與 Y_2O_3 界面 HRTEM 影像。

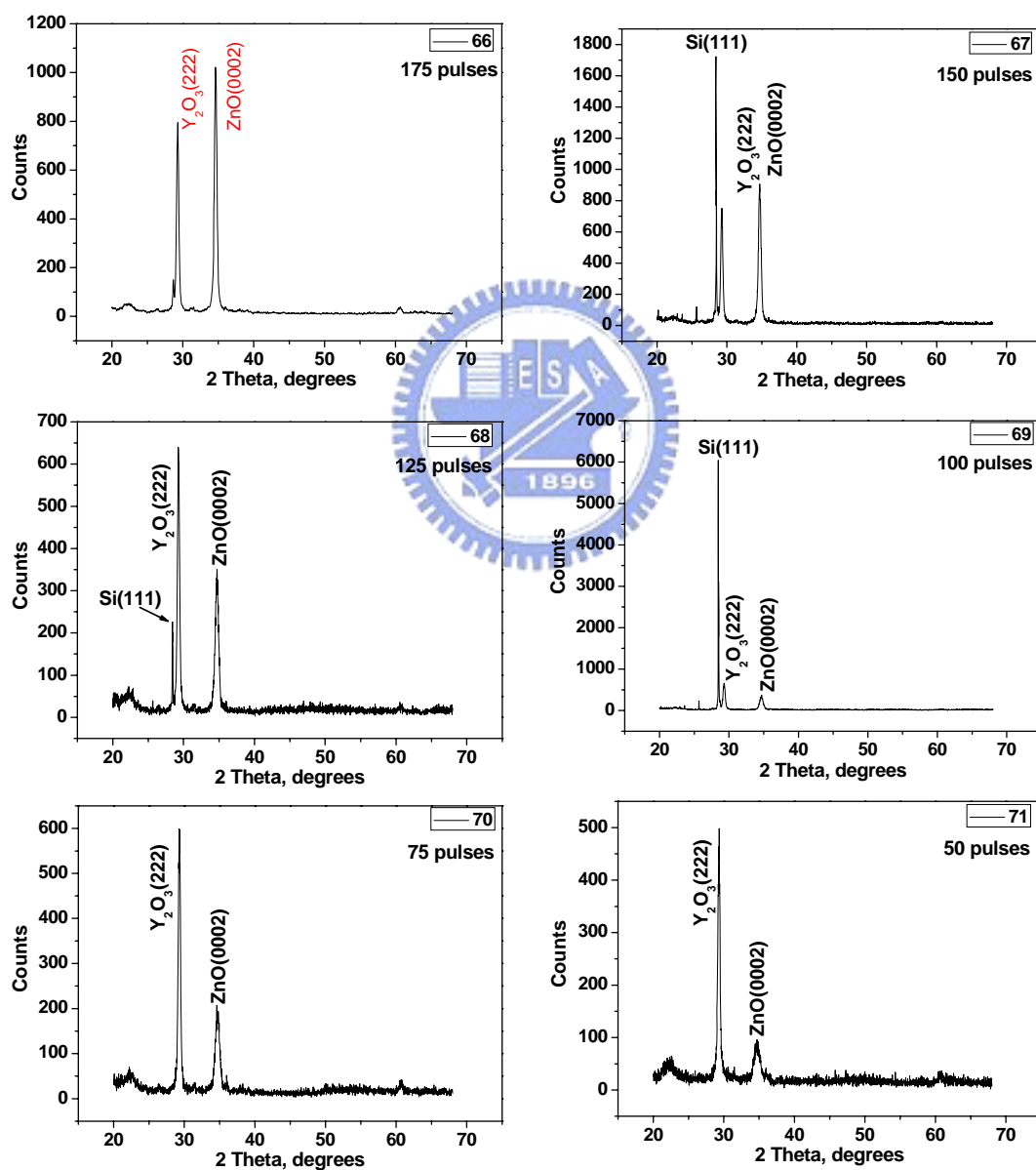
5-3 PLD 氧化鋅成核與成長之研究

在第四章中我們使用 MOCVD 法在 Y_2O_3 緩衝層上沉積氧化鋅薄膜，藉由控制成長時間的長短來觀察氧化鋅在 Y_2O_3 上成核、成長的情況，不過受限於本實驗所使用之 MOCVD 機台功能不足(氣體流量無法在低流量下控制精準、鋅的前驅物無法控制揮發速率、反應腔體流場設計無法為均勻的氣場)，因此無法完全了解整個成核的情況(指在不成連續膜的成核狀況)，因此我們在 PLD 系統中設定最低雷射重複率 1 Hz、較少的脈衝次數來精準控制氧化鋅成核的情況。設定的脈衝次數為 175、150、125、100、75、50、25 次，成長溫度與氧分壓分別固定為 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 、 10^{-3} torr。薄膜分析方面使用 XRD 鑑定成長方向，藉由 AFM 與 HRAFM 觀察試片表面形貌與粗糙度，TEM 影像則用來觀察薄膜結構與介面情況。詳細實驗參數與對應之試片編號列於表 5-1。

XRD 分析

圖 5-10 為 Y66~Y72 試片之 θ -2 θ 模式 XRD 圖譜，試片 Y66~Y71 的 XRD 圖譜除了 Si 基板的訊號之外，只有 Y_2O_3 (222)與氧化鋅(0002)的訊號，這代表在成核與成長的階段氧化鋅都是以 c 軸的方向成長，而 Y72 試片只有 Si 與 Y_2O_3 的訊號沒有氧化鋅的訊號，其原因

可能為氧化鋅的量太少而且受限於 XRD 機台的能力，導致 XRD 機台偵測不到氧化鋅的訊號，因此接下來 Y72 試片的分析主要是以 AFM 影像與 TEM 影像來觀察表面形貌與結構的分析，從 XRD 圖譜的分析可知 Y66~Y71 試片都可以確定在 Y_2O_3 (222)面上成長出 c 軸方向的氧化鋅。



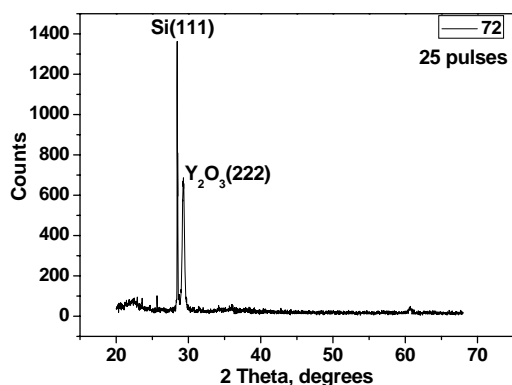
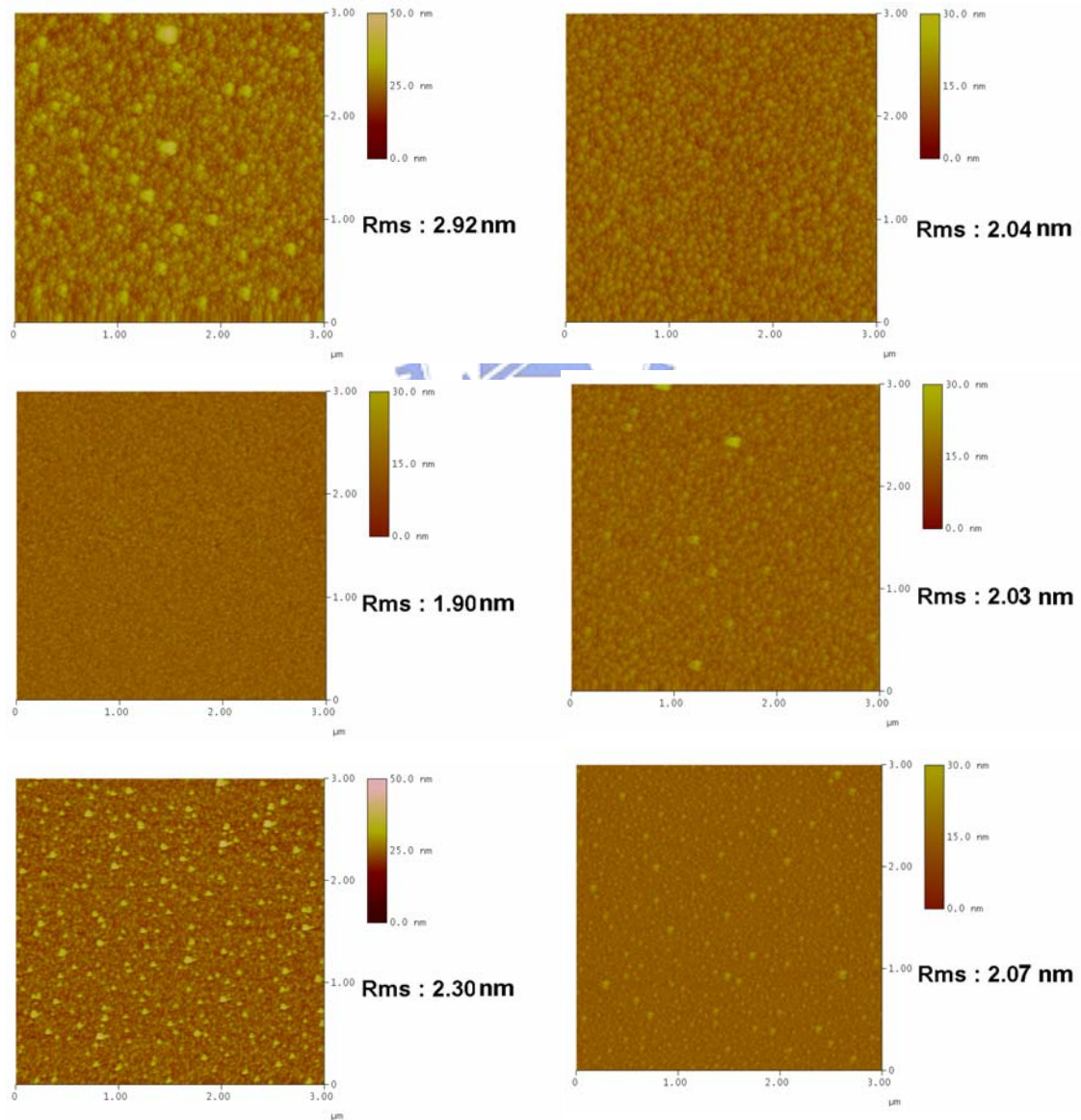


圖 5-10 為 Y66~Y72 試片之 θ - 2θ 模式 XRD 圖譜。

AFM 表面形貌分析

圖 5-11 為 Y66~Y72 試片之 AFM 2d 影像，從 Y66~Y68 試片的影像可以推測出，脈衝次數依次為 175、150、125 次，次數較少的試片表面比較平整，其表面粗糙度從 2.92 nm 降至 1.90 nm，由影像上也可以看出次數 125 次的試片表面起伏較小無明顯較大之晶粒存在於表面，反觀次數 175 次的試片表面對比起伏較大由明顯規則排列的晶粒，從此處可以知道當鍍膜的次數越多時，其薄膜表面的粗糙度就越明顯，因為小的晶粒會隨著脈衝次數增加而逐漸成長變為大尺寸的晶粒。不過當脈衝次數降至 100 次以下時，其表面粗糙度反而開始增加，從影像上我們推測可能是次數 100 次以下並不是整個都是成連續膜的狀態，以致有些區域只有成核的情況增加其表面粗糙度，由 Y72 試片的 AFM 影像中，我們發現有趣的現象就是在平整的表面上有著規則排列顆粒狀的物質，我們推測顆粒狀物質應該為島狀的氧化鋅，氧化鋅下面平整之表面為 Y₂O₃ 緩衝層之表面，而島狀的氧化鋅成長

於其上，因此從這裡可以瞭解 Y66~72 試片其成長的情況為在平整的 Y_2O_3 表面上先著許多島狀的氧化鋅，然後開始往四處成長逐漸形成平整的氧化鋅連續膜，當氧化鋅剛好成為連續膜的時候，其表面的粗糙度為最低(Y68 試片)，假如此時繼續成長的話則會開始進行成長的階段，則此時表面會越來越粗糙，圖 5-12 為 Y66~Y72 試片表面粗糙度之趨勢曲線圖。



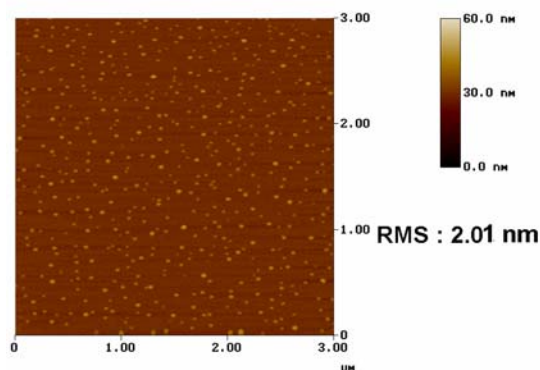


圖 5-11 為 Y66~Y72 試片之 AFM 2D 影像，脈衝次數 (a) 175 次，(b) 150 次，(c) 125 次，(d) 100 次，(e) 75 次，(f) 50 次，(g) 25 次。

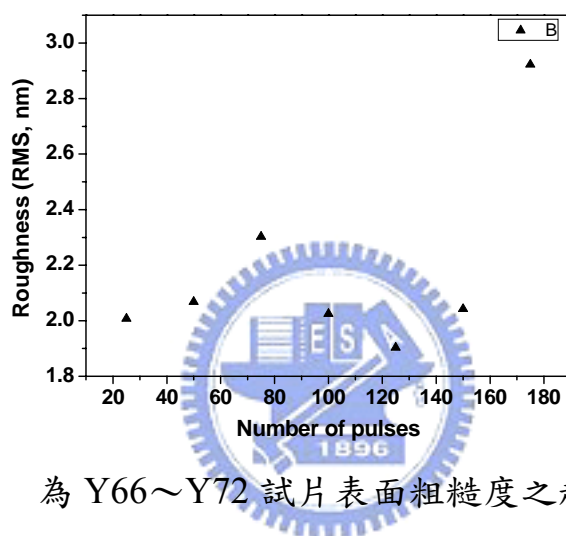
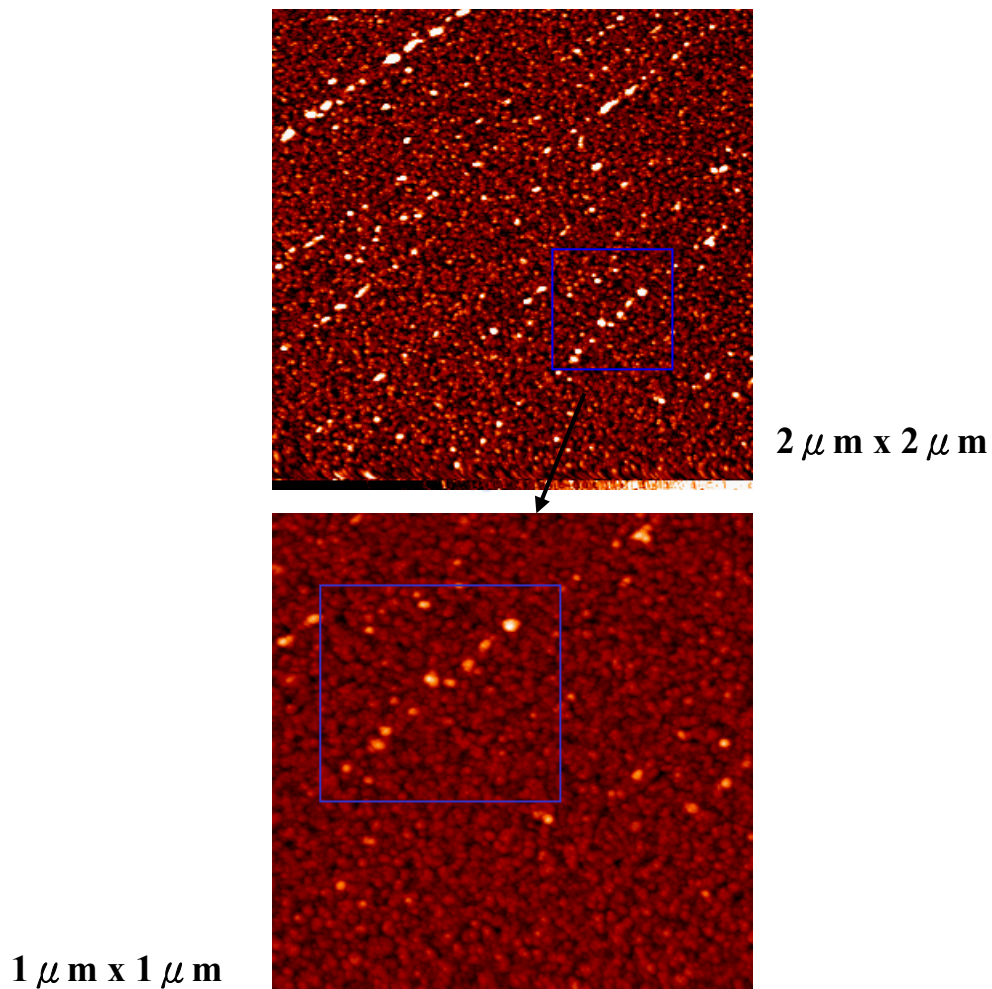


圖 5-12 為 Y66~Y72 試片表面粗糙度之趨勢曲線圖。

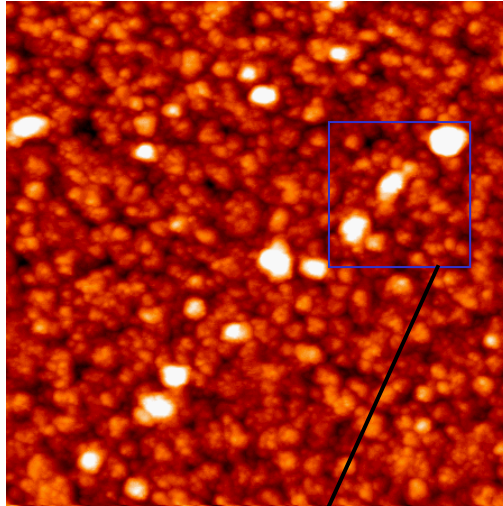
此外我們針對 Y72 試片(次數為 25 次)作更深入的分析，由 2D AFM 影像推估其島狀氧化鋅成長的密度為 2×10^9 個/cm²，為了要觀察解析度更高的氧化鋅 AFM 影像，我們使用高解析度的 AFM 來觀察島狀的氧化鋅影像。我們將試片先經過幾個小時的預先烘烤之後，把試片放入超高真空($<10^{-10}$ torr)的腔體中，在真空度小於 10^{-10} torr 的情況下，使用 AFM 的矽探針進行表面形貌的掃瞄，矽探針曲率半徑約小於 10 nm，而掃瞄模式為 tapping mode。至於 HRAFM 的實驗量

測是在交大物理所林登松老師實驗室進行量測，圖 5-13 為 Y72 試片之 HRAFM 影像，其掃描的影像範圍大小分別有 $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ 、 $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ 、 $0.5\ \mu\text{m} \times 0.5\ \mu\text{m}$ 、 $0.2\ \mu\text{m} \times 0.2\ \mu\text{m}$ 。從 $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ 大小的影像可以觀察到，對比顏色比較深的區域是 Y_2O_3 的部份， Y_2O_3 的整個對比非常的一致，顯示表面的粗糙度很小，而對比比較亮的區域則為島狀氧化鋅排列的地方，因為島狀氧化鋅高度較高所以呈現亮度較高的狀況，不過因為解析度的關係無法觀察到島狀氧化鋅詳細的形貌，因此我們將某個區域在局部放大掃描，如 $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ 的掃描大小所示。然後我們再將 $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ 大小的範圍取某個島狀的氧化鋅進行更細微的的掃描，如 $0.5\ \mu\text{m} \times 0.5\ \mu\text{m}$ 掃描範圍所示，可以觀察到較深對比的部分為 Y_2O_3 薄膜的表面形貌，很明顯的可以觀察到 Y_2O_3 表面微小的晶粒尺寸與形貌，而在一般的 AFM 機台為因為解析度不夠的緣故，無法觀察到平整表面的形貌，而使用 HRAFM 可以看到平整表面細微的起伏，對比較亮的島狀影像為成長於上的氧化鋅。我們針對一個島狀的氧化鋅進行更細微的掃描，如 $0.2\ \mu\text{m} \times 0.2\ \mu\text{m}$ 掃描範圍所示，由此掃描大小的影像，可以清楚的分辨出島狀氧化鋅的形狀與實際尺寸，以形狀來說並不是當初一開始所預期的是島狀頂端為六角形的形狀，分析三、四個不同方向氧化鋅的高度分佈圖之後，發現氧化鋅的形狀為上尖下寬的形貌。由四個不同方向來計算其

島狀氧化鋅的高度大約為 5~6 nm，而且氧化鋅成核情況是沿著底下 Y_2O_3 晶粒尺寸作成長的，這顯示氧化鋅成長的狀況深受 Y_2O_3 層的影響。此外值得注意的是，大多成核於 Y_2O_3 表面的島狀氧化鋅晶粒是沿著某個特定的方向進行排列，而此特定的方向似乎與底下 Y_2O_3 晶粒有著很大的相關性，此方向經過推測可能為 $\langle 02\bar{2} \rangle$ 方向。



$0.5 \mu\text{m} \times 0.5 \mu\text{m}$



$0.2 \mu\text{m} \times 0.2 \mu\text{m}$

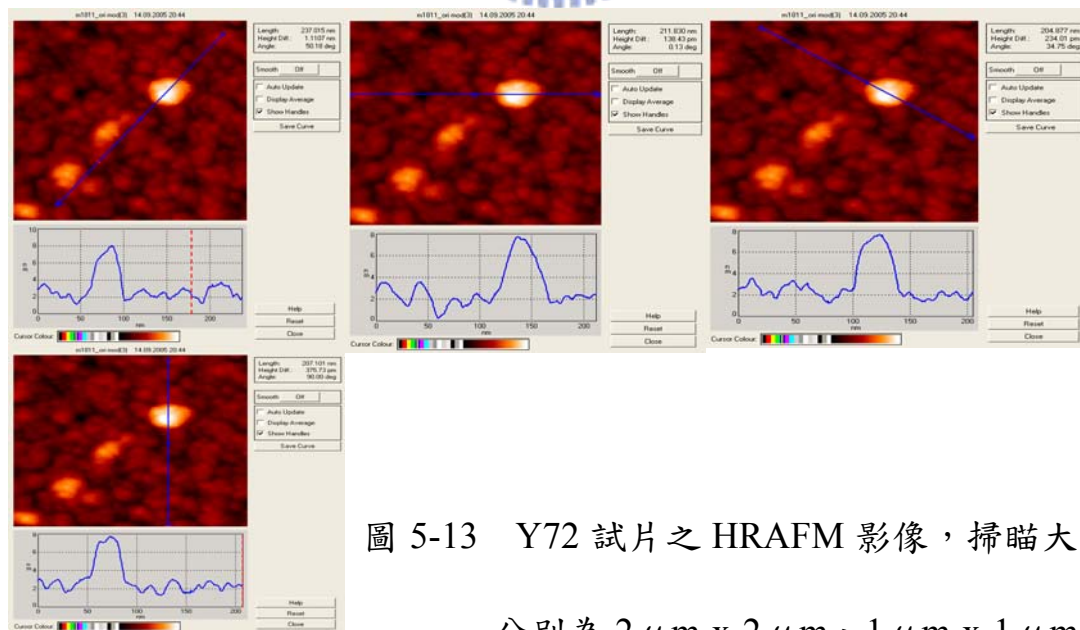
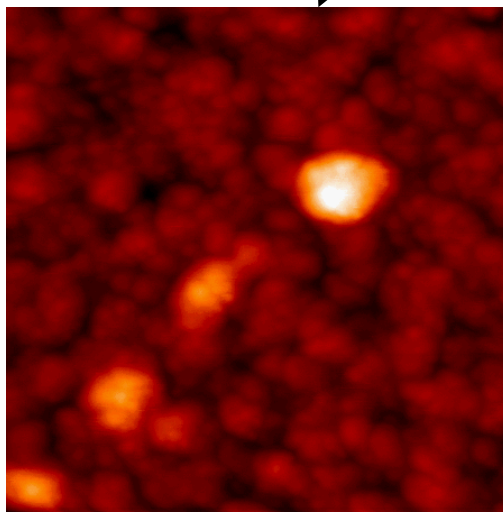


圖 5-13 Y72 試片之 HRAFM 影像，掃瞄大小分別為 $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ 、 $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ 、 $0.5 \mu\text{m} \times 0.5 \mu\text{m}$ 、 $0.2 \mu\text{m} \times 0.2 \mu\text{m}$ 。

TEM 分析

在 TEM 結構分析的部分，因為在 HRAFM 影像當中我們很清楚的觀察到 Y72 試片其島狀氧化鋅成長在 Y_2O_3 上表面形貌的情況，為了要了解島狀氧化鋅與 Y_2O_3 界面的情況，因此我們針對在 Y_2O_3 上規則排列島狀氧化鋅之試片(Y72)做橫截式 TEM 分析。首先，在製作 Y72 TEM 試片的時候先將試片表面使用 PECVD 機台鍍上 300 nm 厚度的非晶質 Si_3N_4 層，鍍膜的成長溫度在 $300^\circ C$ 以下，此動作是為了要保護表面的島狀氧化鋅避免在研磨試片時掉落。圖 5-14 為 Y72 試片橫截式 TEM 明場影像。由明場影像可以得知其氧化鋅晶粒的尺寸大小，晶粒高度平均來說大約在 5-10 nm、寬度平均約為 10-20 nm，底下 Y_2O_3 的晶粒尺寸厚度約為 40 nm、寬度約為 15 nm，從兩者寬度的尺寸可知氧化鋅晶粒的大小約等於底下 Y_2O_3 的晶粒尺寸，其島狀氧化鋅的形貌與使用 MOCVD 法成長 20 分鐘的晶粒形貌相類似，因此我們推測無論是使用 MOCVD 或者是 PLD 在 Y_2O_3 成長氧化鋅薄膜，氧化鋅成核的情況應為類似。圖 5-15 為個別單個島狀氧化鋅與底下 Y_2O_3 的界面 HRTEM 影像，左邊之氧化鋅 grain 1 與右邊之氧化鋅 grain 2 兩者的 c 軸成長方向並不是完全一致，兩個成長方向夾 11.31° ，顯示個別島狀氧化鋅晶粒深受底下 Y_2O_3 之成長方向所影響，此現象與使用 MOCVD 法成長之結果相同。氧化鋅 grain 1 之 contact

angle θ 值為 123.34° ，根據異質成核(heterogeneous nucleation)理論 [7]， $\cos \theta$ 與 $(\gamma_B - \gamma_{AB} / \gamma_A)$ 有關，因此我們先定義沉積 A 材料於 B 基板上， γ_A 、 γ_B 、 γ_{AB} 分別為 A/vacuum、B/vacuum、A-B 之 interfacial surface energy，當 contact angle $0^\circ < \theta < \pi$ 時，則 $-1 < (\gamma_B - \gamma_{AB} / \gamma_A) < 1$ 。如果 A 沉積在 B 上為 2D 成核模式時，則 $\gamma_A + \gamma_{AB} < \gamma_B \rightarrow \gamma_B > \gamma_A$ [8]。在本實驗中 A 為氧化鋅、B 為 Y_2O_3 ，而且 contact angle $\theta = 123.34^\circ$ ，因此推得 $\gamma_B - \gamma_{AB} < \gamma_A \rightarrow \gamma_A + \gamma_{AB} > \gamma_B \rightarrow \gamma_A > \gamma_B \rightarrow 3D$ 模式，因此我們可以得知 $\gamma_{ZnO} > \gamma_{Y_2O_3}$ 。

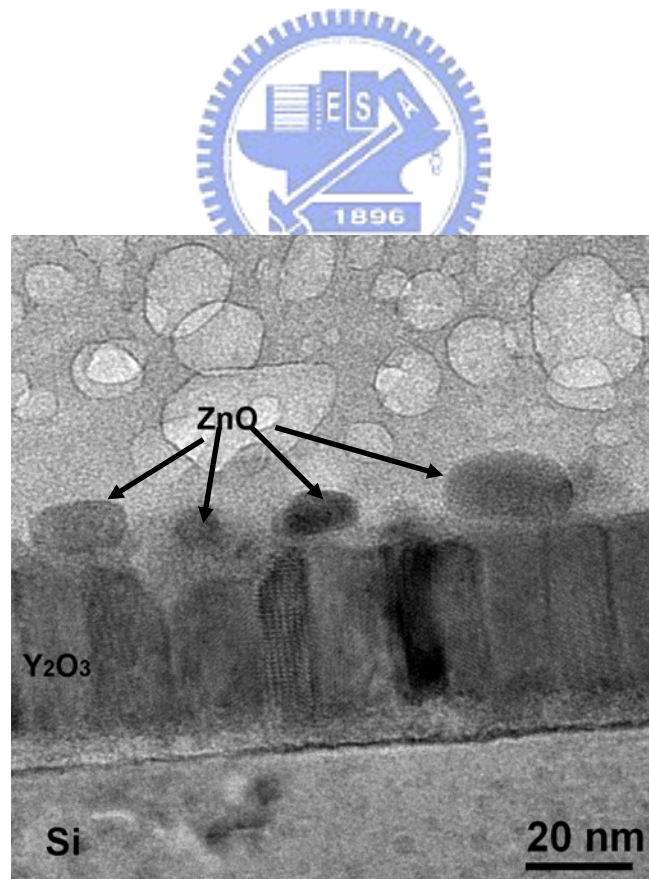


圖 5-14 為 Y72 試片橫截式 TEM 明場影像。

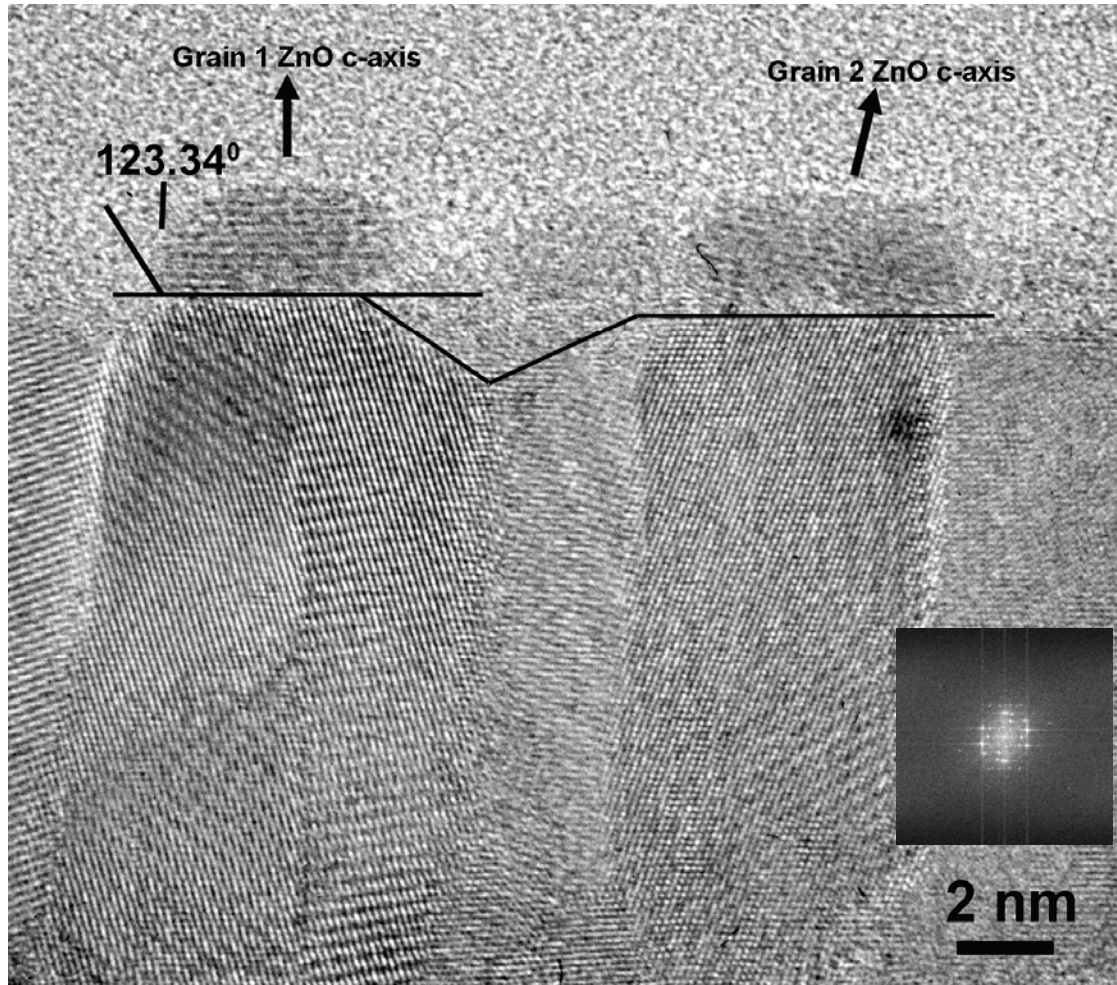


圖 5-15 為個別單個島狀氧化鋅與底下 Y_2O_3 的界面 HRTEM 影像與 Y_2O_3 層之 FFT 影像。

5-4 綜合討論

使用 PLD 法成長氧化鋅薄膜於 Y_2O_3/Si 基板上，有幾個的實驗參數影響著氧化鋅品質的好壞，氧分壓(P_{O_2})、成長溫度(T_s)、雷射重複率等幾個參數在本實驗中對於氧化鋅薄膜品質具有很大的影響，以下就針對這三個實驗參數對於氧化鋅薄膜品質的影響進行討論。

氧分壓(P_{O_2})與成長溫度(T_s)的影響

在本實驗中嘗試四個不同氧分壓的條件由低氧分壓到高氧分壓分別為 1×10^{-3} 、 1×10^{-2} 、 1×10^{-1} 、1 torr，與三個不同的成長溫度分別為 500、400、300 °C。由於使用 PLD 法成長氧化物薄膜，薄膜品質的優劣對於氧分壓的變化是極為敏感的，而且成長溫度的高低也影響到薄膜成核與成長的情況。由本實驗的結果可以得知，在成長溫度 500 °C 下，由 XRD 數據可以知道趨近低氧分壓時可以得到較佳品質的氧化鋅薄膜，然而在成長溫度 300 °C 下，卻是在較高氧分壓的條件下得到品質較佳的薄膜。綜合 AFM 的數據發現在 300 °C 下成長的氧化鋅薄膜都具有較平坦的表面，而且改變三種不同的成長溫度，在氧分壓為 1 torr 的情況下都會得到具有某特定方向成長的長條狀晶粒。根據晶體成長的理論，在較低的溫度下作成核階段，可以得到較多的成核晶粒與平坦的表面粗糙度，對於後續作成長階段有著明顯的助益，而在成長階段則是使用較高的基板溫度來進行薄膜成長。因此綜合本實驗所得到的結果，可以歸納出在應選用較低的基板溫度與較高的氧分壓的實驗條件進行成核階段，然後使用較高的基板溫度與較低的氧分壓進行成長階段。

雷射重複率(repetition rate)

在雷射鍍膜的機制當中，雷射重複率影響著薄膜沉積速率與結晶

的品質。由 XRD 與 TEM 實驗結果可以發現，當使用雷射重複率 5 Hz 的實驗條件時，由於沉積速率過快(在基板溫度 500 °C 的情況下，沉積速率約為 120 nm/min)導致氧化鋅晶粒並不是整齊的朝 c 軸方向成長，因此使用較低的重複率可以使沉積速率變慢，讓到達試片表面的粒子有足夠的時間遷移到適當的位置進行成長。

5-5 PLD 氧化鋅在 Y₂O₃/Si 之結論

我們使用 PLD 法 *in-situ* 成長氧化鋅於 Y₂O₃ 發現有下列幾項結論：

1. 在氧化鋅成長條件方面，在基板溫度 500 °C 情況下，薄膜晶體品質隨著氧分壓降低而增加，在氧分壓 10⁻³ torr 條件下，成長出品質較好的氧化鋅薄膜。
2. 氧化鋅薄膜表面形貌方面，在基板溫度 300 °C、低氧分壓(10⁻² 與 10⁻³ torr)可以得到平整之表面，其粗糙度(rms)約為 0.5 nm。
3. 在低脈衝次數的沉積，由 25 次的脈衝次數條件下，可以觀察到島狀氧化鋅晶粒均勻分佈在 Y₂O₃ 表面上，其成核密度為 2 x 10⁹ 個/cm²，而且島狀氧化鋅晶粒具有 <02 $\bar{2}$ > 特定方向的排列。由 HRTEM 影像可以推測出 $\gamma_{\text{ZnO}} > \gamma_{\text{Y}_2\text{O}_3}$ ，此為 3D 的成長模式。

5-6 參考文獻

- [1] S. S. Kim, B.-T. Lee, "Effects of oxygen pressure on the growth of

- pulsed laser deposited ZnO films on Si(001)", *Thin Solid Films* **446** (2004) 307.
- [2] X. M. Fan, J. S. Lian, Z. X. Guo, H. J. Lu, "ZnO thin film formation on Si(111) by laser ablation of Zn target in oxygen atmosphere", *J. Crystal Growth* **279** (2005) 447.
- [3] J. L. Zhao, X. M. Li, J. M. Bian, W. D. Yu, X. D. Gao, "Structural, optical and electrical properties of ZnO films grown by pulsed laser deposition (PLD)", *J. Crystal Growth* **276** (2005) 507.
- [4] J. H. Jo, T.-B. Hur, J. S. Kwak, D. Y. Kwon, Y. H. Hwang, H. K. Kim, "Effects of oxygen pressure on the crystalline of ZnO films grown on sapphire by PLD method", *J. Korean Phys. Soc.* **47** (2005) S300.
- [5] G. K. Hubler, in: D. B. Chrisey, G. K. Hubler (Eds.), "Pulsed Laser Deposition of Thin Films", Wiley, New York, 1994, p.340.
- [6] A. Ohtomo, K. Tamura, K. Saikusa, K. Takahashi, T. Makino, Y. Segawa, H. Koinuma, M. Kawasaki, "Single crystalline ZnO films grown on lattice-matched $\text{ScAlMgO}_4(0001)$ substrates", *Appl. Phys. Lett.* **75** (1999) 2635.
- [7] A. K. Jena, M. C. Chaturvedi, "Phase Transformation in Materials", Prentice Hall, New Jersey, 1992, p.163.
- [8] S. Guha, N. A. Bojarczuk, V. Narayanan, "Lattice-matched, epitaxial, silicon-insulating lanthanum yttrium oxide heterostructures", *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002) 766.

第六章

PLD 氧化鋅沉積在 $Y_2O_3/YSZ(111)$ 基板上

在本章節使用 PLD 法在 $Y_2O_3/YSZ(111)$ 基板上沉積氧化鋅，從上一章使用 PLD 法在 Y_2O_3/Si 基板成長氧化鋅的結果，發現氧化鋅成長的品質與晶粒尺寸受限於 Y_2O_3 之晶體品質與晶粒尺寸，而 Y_2O_3 的晶體品質卻受到界面氧化層 (SiO_x) 的影響，因為 Y_2O_3 是在高溫、高氧分壓的環境下成長，而且成長腔體真空環境無法達到超高真空的情況，因此界面氧化層的產生是無法完全避免的情況，不過我們卻可以在 $YSZ(111)$ 基板上成長出晶體品質良好的 Y_2O_3 薄膜，所以我們使用中科院電子所 PLD 系統製作 $ZnO/Y_2O_3/YSZ(111)$ 結構的試片，在有品質較佳的 Y_2O_3 緩衝層的情形下確認 PLD 氧化鋅成長的品質與狀況。在實驗參數方面，沿用之前在 YSZ 基板上成長 Y_2O_3 較佳的參數作為 Y_2O_3 的成長條件，氧化鋅成長的參數分為一階段成長與兩階段成長。在薄膜分析方面，使用 XRD 與 HRXRD 鑑定氧化鋅與 Y_2O_3 成長

方向與結構品質，利用 AFM 分析氧化鋅表面形貌與粗糙度，使用橫截式 TEM 影像觀察薄膜形貌與其界面磊晶關係，最後使用 PL 分析氧化鋅之發光性質，詳細實驗參數與其對應之試片編號列於表 6-1。

表 6-1 PLD 氧化鋅薄膜實驗參數

試片編號	基板	基板溫度, °C	氧分壓 (torr)	脈衝次數 (pulses)	雷射重複率 (Hz)
Y179*	Y ₂ O ₃ /YSZ(111)	750, 450	10 ⁻²	36000+3000	5
Y173#	Y ₂ O ₃ /YSZ(111)	750	10 ⁻²	36000	5
Y175#	Y ₂ O ₃ /YSZ(111)	750	10 ⁻²	36000	5

* Y179 試片為兩階段成長，包括 LT-buffer 氧化鋅層與 HT-氧化鋅層。

Y173 與 Y175 試片為一階段成長。

6-1 PLD 製程之實驗流程

在本章節的實驗中，主要是使用中科院電子所之 PLD 鍍膜系統，靶材的使用是氧化鋅陶瓷靶(純度 99.995%)與 Y₂O₃ 陶瓷靶(純度 99.99%)，兩種靶材燒結密度均為 85% 以上。氧的來源是使用超高純度(99.999%)的氧氣。實驗步驟方面，使用 PLD 在 YSZ(111)基板上沉積 Y₂O₃ 薄膜，接著在不取出試片的情況下繼續使用 PLD 在 Y₂O₃/YSZ(111)基板上沉積 ZnO 薄膜。首先，取 1 x 1 cm² 大小的 YSZ(111)基板，試片清潔步驟為先後使用丙酮與甲醇有機溶液在超音

波震盪器中進行表面的清潔。表面清潔完畢的 YSZ(111)基板，直接放入鍍膜腔體，使用機械幫浦(Mechanical pump)與渦輪分子幫浦(turbo pump)將腔體背景壓力抽至 10^{-8} torr，接著將基板溫度從室溫升到 850°C ，在 850°C 持溫 20 分鐘進行試片表面的再清潔動作，以確保基板表面沒有微小粒子與有機物質吸附。沉積 Y_2O_3 薄膜實驗參數為：1. 基板溫度 850°C ；2. 氧氣分壓 30 mtorr；3. 雷射來源重複率 3 Hz；4. 成長時間為 30 分鐘。接著在腔體不破真空的情況下，繼續在試片表面沉積氧化鋅薄膜，沉積氧化鋅的實驗參數分為一階段與兩階段成長，一階段成長參數：1. 基板溫度 750°C ；2. 氧氣分壓 10 torr；3. 雷射來源重複率 3 Hz；4. 成長時間為 2 小時。兩階段成長參數：1. 首先在溫度 450°C 、氧氣分壓 10 mtorr、雷射來源重複率 5 Hz、成長時間 10 分鐘成長低溫氧化鋅緩衝層；2. 接下來溫度升至 750°C 、氧氣分壓 10 mtorr、雷射來源重複率 5 Hz、成長時間 2 小時成長主要的氧化鋅層。待鍍膜完畢，待基板溫度降至室溫即可將試片取出進行後續的分析。

6-2 PLD 氧化鋅在 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{YSZ}(111)$ 基板之結果與討論

在第三章我們已經找到在 YSZ 基板上成長品質較佳 Y_2O_3 薄膜之實驗參數，在這裡我們使用 Y169 試片沉積 Y_2O_3 薄膜的參數。Y173

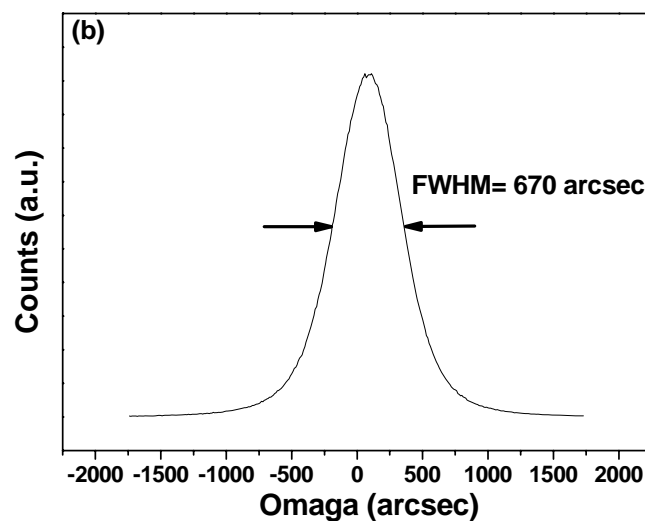
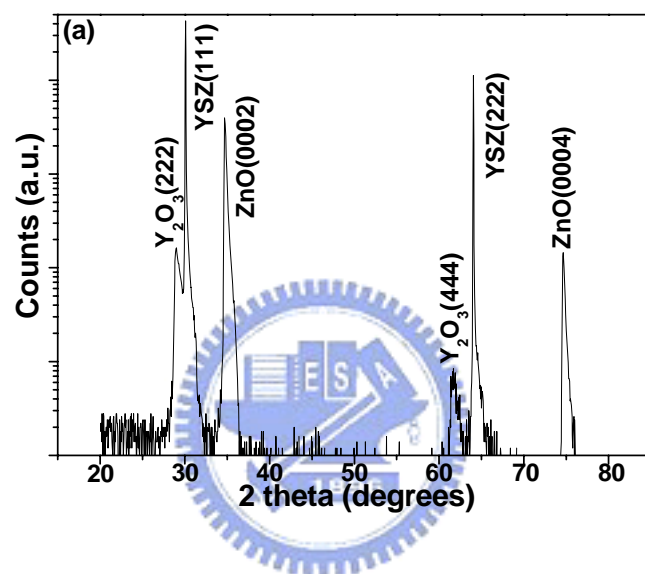
與 Y175 試片為氧化鋅薄膜一階段成長，Y179 試片則為兩階段成長，在此我們使用兩階段成長的目的為在較低的基板溫度先成長一層氧化鋅緩衝層，此緩衝層主要是要減少後續成長氧化鋅與 Y_2O_3 之間的應變，在許多成長氧化鋅的文獻都指出使用較低溫的氧化鋅緩衝層是有助於後續成長氧化鋅的品質，在較低溫的情形下可以成長出表面較平坦的緩衝層而且晶體品質尚可接受的氧化鋅，此緩衝層可以作為後續成長氧化鋅的基準。在薄膜分析方面，使用 XRD 鑑定氧化鋅成長的方向與晶體品質，使用 AFM 觀察氧化鋅薄膜表面的形貌，使用橫截式 TEM 觀察薄膜橫截面形貌、氧化鋅與 Y_2O_3 之磊晶關係與兩者界面之接合關係，對於氧化鋅發光特性使用常溫 PL 光譜來鑑定。



XRD 與 HRXRD 分析

圖 6-1 為 Y179 兩階段成長試片的 XRD 分析圖，這其中包括 XRD θ - 2θ 模式圖譜、氧化鋅(0002)面 rocking curve 圖譜與氧化鋅($10\bar{1}3$)面 ϕ 掃描圖譜。由 θ - 2θ 模式的圖譜可以得知氧化鋅的峰值有(0002)與(0004)面，這代表氧化鋅成長的方向為 c 軸方向，而且 Y_2O_3 的成長方向為 $\langle 111 \rangle$ 方向。由氧化鋅(0002)面峰值的 rocking curve 圖譜，我們可以得知(0002)面半高寬值為 670 arcsec。另外從 0 到 360 度的氧化鋅($10\bar{1}3$)面的 ϕ -scan 圖譜中，觀察到六根氧化鋅($10\bar{1}3$)面非對稱性

的繞射峰值，這六根峰值彼此差異 60 度，這代表在氧化鋅薄膜中有著很好的六軸對稱性，此外這六根的峰值的半高寬值的大小也代表薄膜品質的好壞，半高寬值越小表示薄膜品質越好，Y179 試片之 ϕ 掃瞄峰值半高寬為 $0.6^{\circ} \sim 0.9^{\circ}$ 的範圍，此值略小於 Zhang 等人所報導的結果[1]，這表示成長之氧化鋅薄膜晶粒彼此間排列的很好。



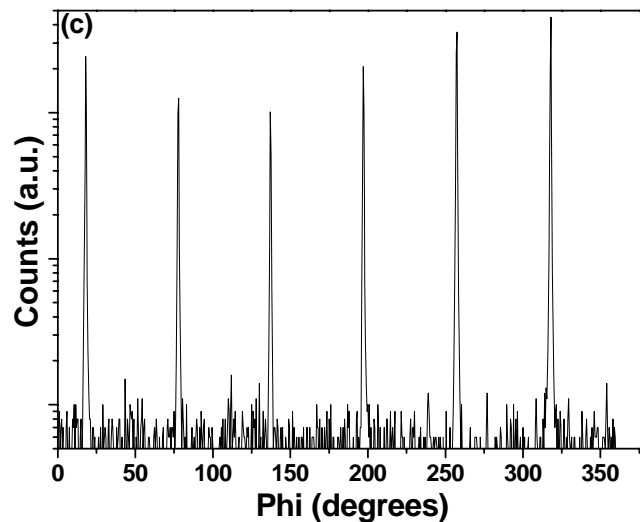
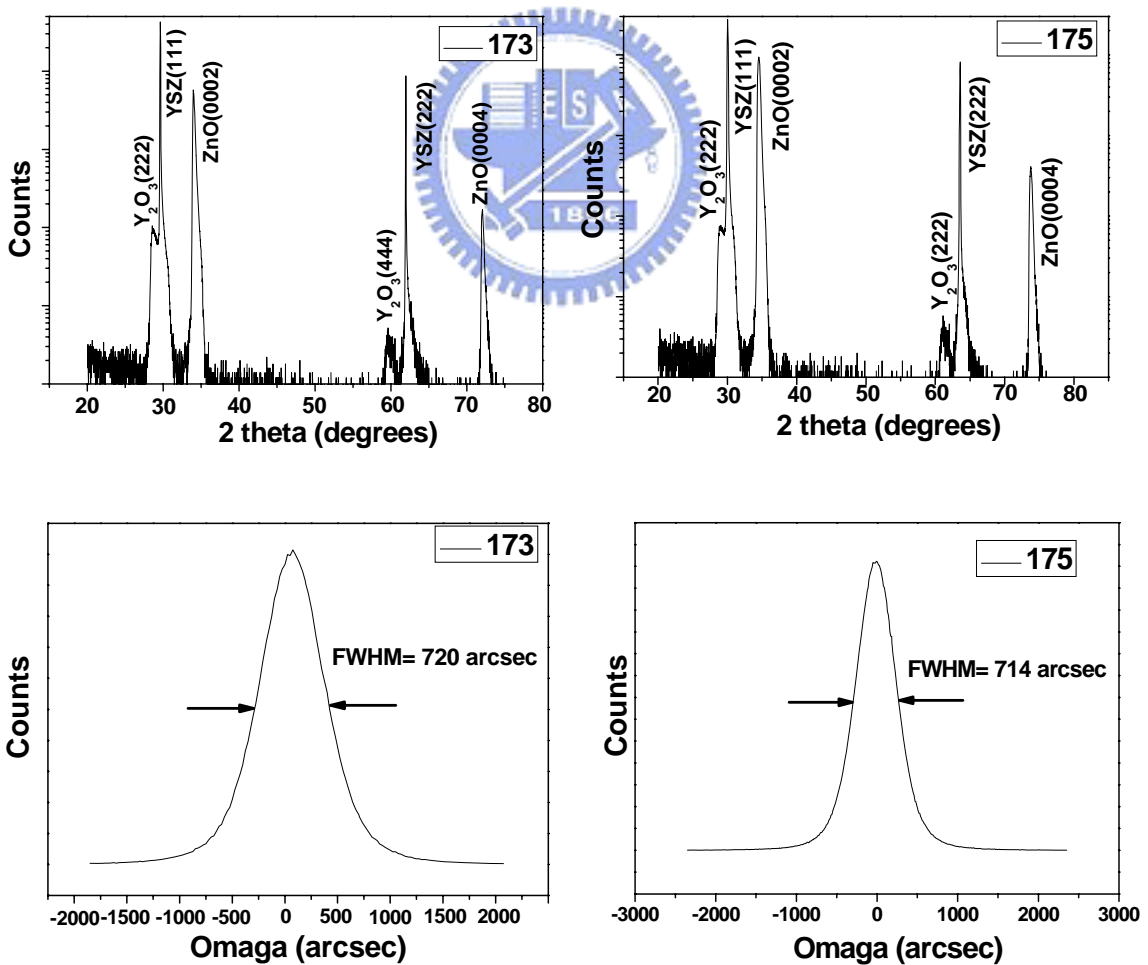


圖 6-1 Y179 試片之 XRD 繞射圖譜，(a) θ -2 θ 模式，(b) 氧化鋅(0002)面 rocking curve，(c) 氧化鋅(10 $\bar{1}$ 3)面 phi 掃瞄(每 0.5 度為一個 step)。

圖 6-2 分別為 Y173 與 Y175 試片 θ -2 θ 模式圖譜、氧化鋅(0002)面 rocking curve 圖譜與氧化鋅(10 $\bar{1}$ 3)面 phi 掃瞄圖譜。從兩者 θ -2 θ 模式圖譜都可以得知氧化鋅成長方向與 Y179 試片相同為 c 軸方向的成長，量測氧化鋅(0002)面 rocking curve 半高寬值分別為 720 arcsec 與 714 arcsec，兩者的半高寬值相近，可以視為兩者的氧化鋅晶體品質差不多一樣，其實 Y173 與 Y175 試片無論是 Y_2O_3 或者是氧化鋅成長條件都是一樣的，此目的是為了測試氧化鋅一階段成長的再現性，所以我們嘗試製作了兩個實驗參數一樣的試片來作比較，由 XRD 的分析可以證明我們成長的氧化鋅有再現性。Y173 與 Y175 試片之氧化鋅(10 $\bar{1}$ 3)面 phi 掃瞄也顯示兩者也具有六根彼此相差 60 度的峰值，經過量測 Y173 與 Y175 試片之峰值半高寬值分別為 $0.618^0 \sim 1.017^0$ 與

0.599⁰~1.027⁰。前面有提到峰值半高寬值也與晶體品質有著密切的關連性，所以由此結果可以知道兩階段成長的晶體品質還是較佳。比較氧化鋅兩階段成長與一階段成長的試片，兩階段成長的 Y179 試片其 (0002)面 rocking curve 半高寬值比較小，代表兩階段成長的確對於改善晶體品質有幫助，不過彼此的差異並沒有原先想像的來的顯著，對此我們推測也許是氧化鋅低溫緩衝層厚度不夠，不足以把應變給完全的釋放掉，或許改善低溫氧化鋅緩衝層的品質可以增加高溫氧化鋅層的品质。



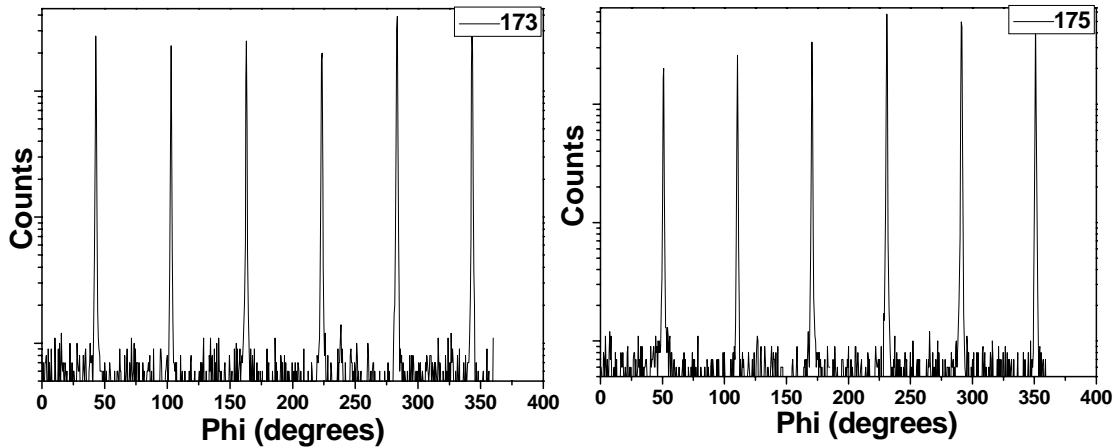
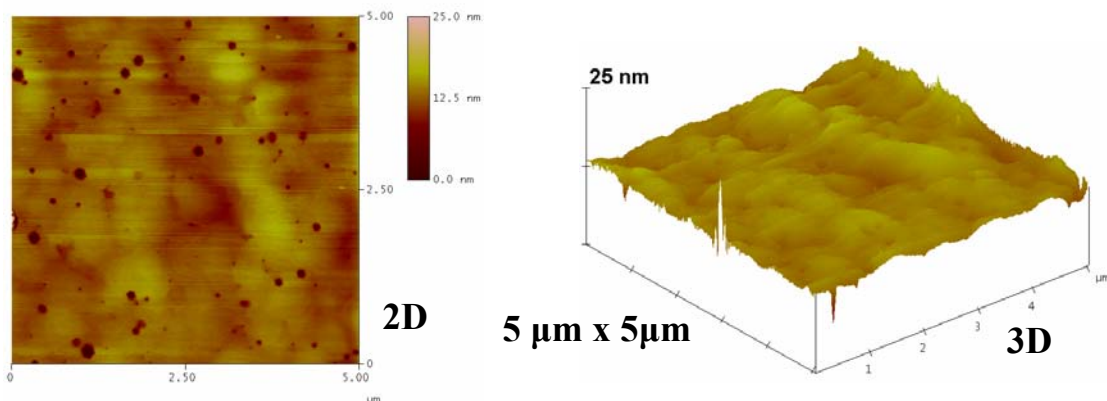


圖 6-2 分別為 Y173 與 Y175 試片 θ - 2θ 模式圖譜、氧化鋅(0002)面 rocking curve 圖譜與氧化鋅(10 $\bar{1}$ 3)面 phi 掃瞄圖譜(每 0.5 度為一個 step)。

AFM 表面形貌分析

圖 6-3 為 Y179 兩階段成長試片，由 Y179 試片之 AFM 影像為氧化鋅薄膜平坦的表面，其表面之粗糙度約為 0.916 nm，由表面的形貌可以推知氧化鋅為 3D 島狀的成長方式，然而在表面可以觀察到許多連續之原子級平整的台階(terraces)形貌，這些 steps 的平均高度大都在 0.48 nm 左右，這個高度值接近氧化鋅一個 c 軸單位晶胞的高度 (0.52 nm)，因此從這裡我們推測出氧化鋅的成長是由接近一個 c 軸的長度，呈現階梯狀的成長方式，因此薄膜表面形貌並無很大的起伏。



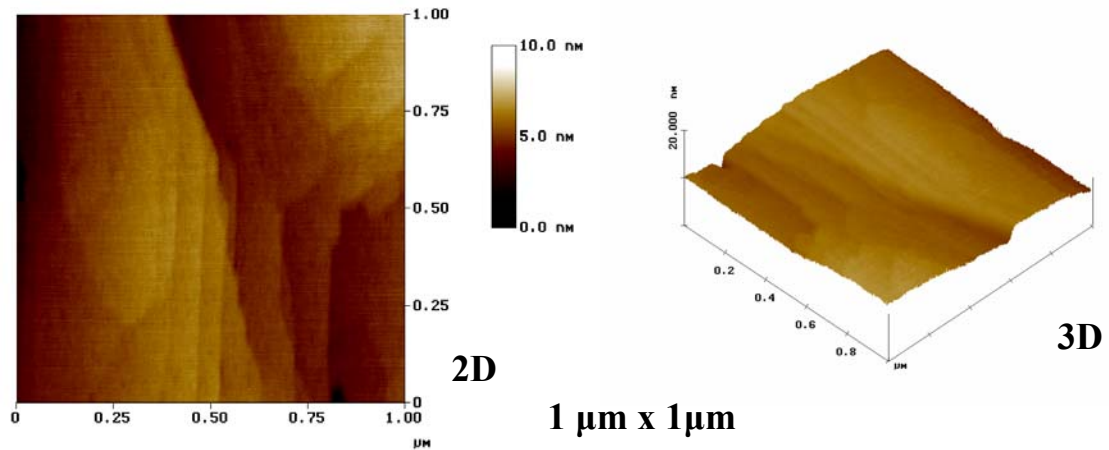
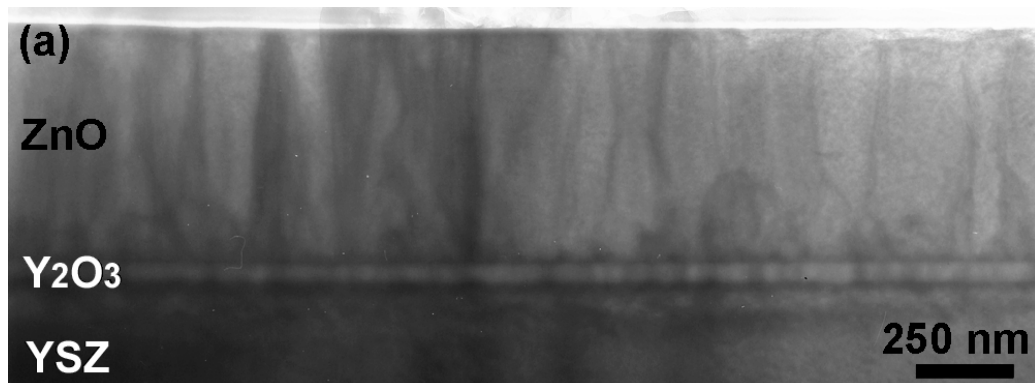


圖 6-3 為 Y179 兩階段成長試片之 2D 與 3D AFM 影像。

TEM 薄膜結構分析

圖 6-4 分別為 Y179 試片之 TEM 明場影像、氧化鋅與 Y_2O_3 界面擇區繞射圖譜。由明場影像可以觀察到大部分的氧化鋅晶粒的影像對比非常的一致，不過也發現晶粒與晶粒間有可能為差排所構成的低角度晶界，氧化鋅的橫截面形貌為柱狀的結構。從明場影像可以測量出氧化鋅薄膜厚度約為 595 nm，推算其氧化鋅沉積速率大約為 0.076 nm/s。由界面 SAD 圖譜可以知道氧化鋅與 Y_2O_3 磊晶關係，其磊晶關係為 $[2\bar{1}\bar{1}0]_{ZnO} // [1\bar{1}0]_{Y_2O_3}$, $(0002)_{ZnO} // (222)_{Y_2O_3}$ 。



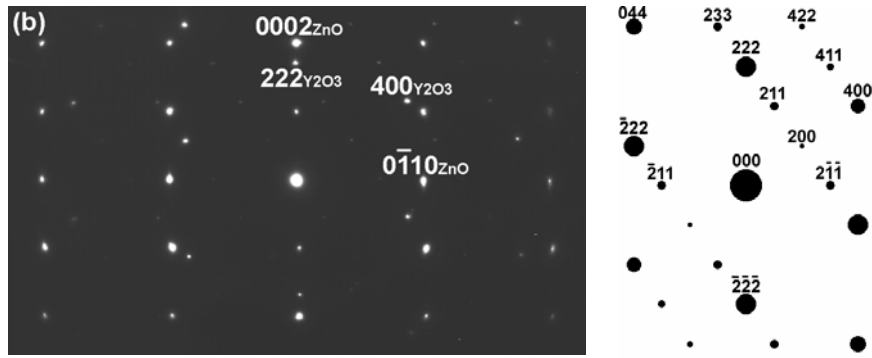


圖 6-4 分別為 Y179 試片之 TEM 明場影像、氧化鋅與 Y_2O_3 界面擇區繞射圖譜。

為了要觀察薄膜內部差排分佈的情況，所以 TEM 試片做傾轉的動作至 two beam 繞射條件，調整出 weak beam 明視野與暗視野繞射對比影像。圖 6-5、6-6 分別為使用 $g=11\bar{2}0$ 條件之明視野與暗視野影像，與使用 $g=0001$ 條件之明視野與暗視野影像。一般來說，在氧化鋅薄膜內部可能存在三種形式之完美差排：**a** 形式的差排(又稱刃差排，布格向量為 $1/3[11\bar{2}0]$)、**c** 形式的差排(又稱螺旋差排，布格向量為 $[0001]$)、**a+c** 形式的差排(又稱混合差排，布格向量為 $1/3[11\bar{2}3]$) [2]。經過計算之後得到總差排密度大約為 $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ，而在比較接近界面的氧化鋅層差排密度很高，其原因在於氧化鋅與 Y_2O_3 的晶格差異與氧化鋅底層為 LT-buffer 所造成，LT-buffer 之晶體品質較差因此導致在界面附近的差排密度很高，不過在 HT-氧化鋅層的差排密度迅速的減少，推論由晶格差異與 LT-buffer 所造成的差排在 HT 氧化鋅

層以上的厚度大部分都被阻擋了下來，沒有繼續延伸至薄膜表面。

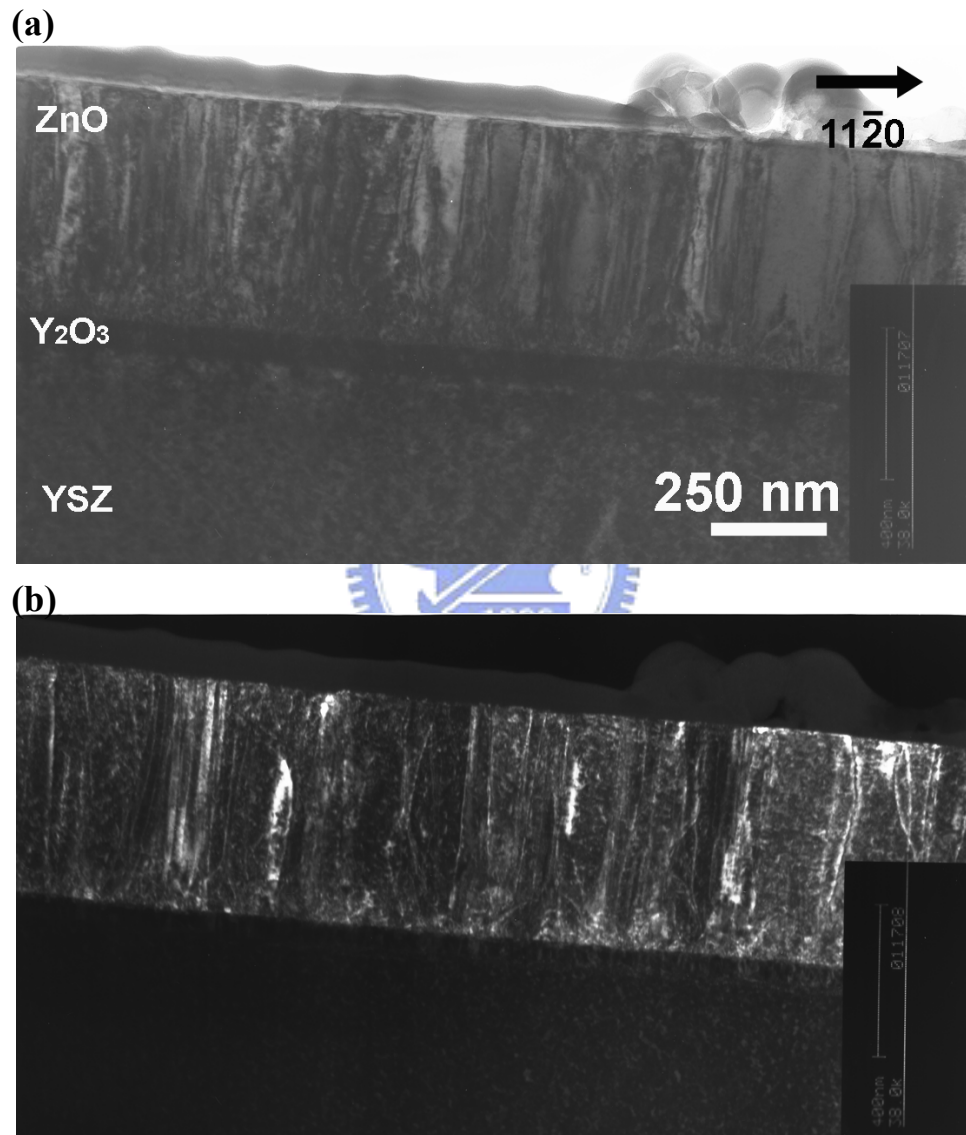


圖 6-5 Y179 試片使用 $g=11\bar{2}0$ 條件之(a)TEM weak-beam 明視野影像，(b)TEM weak-beam 暗視野影像。

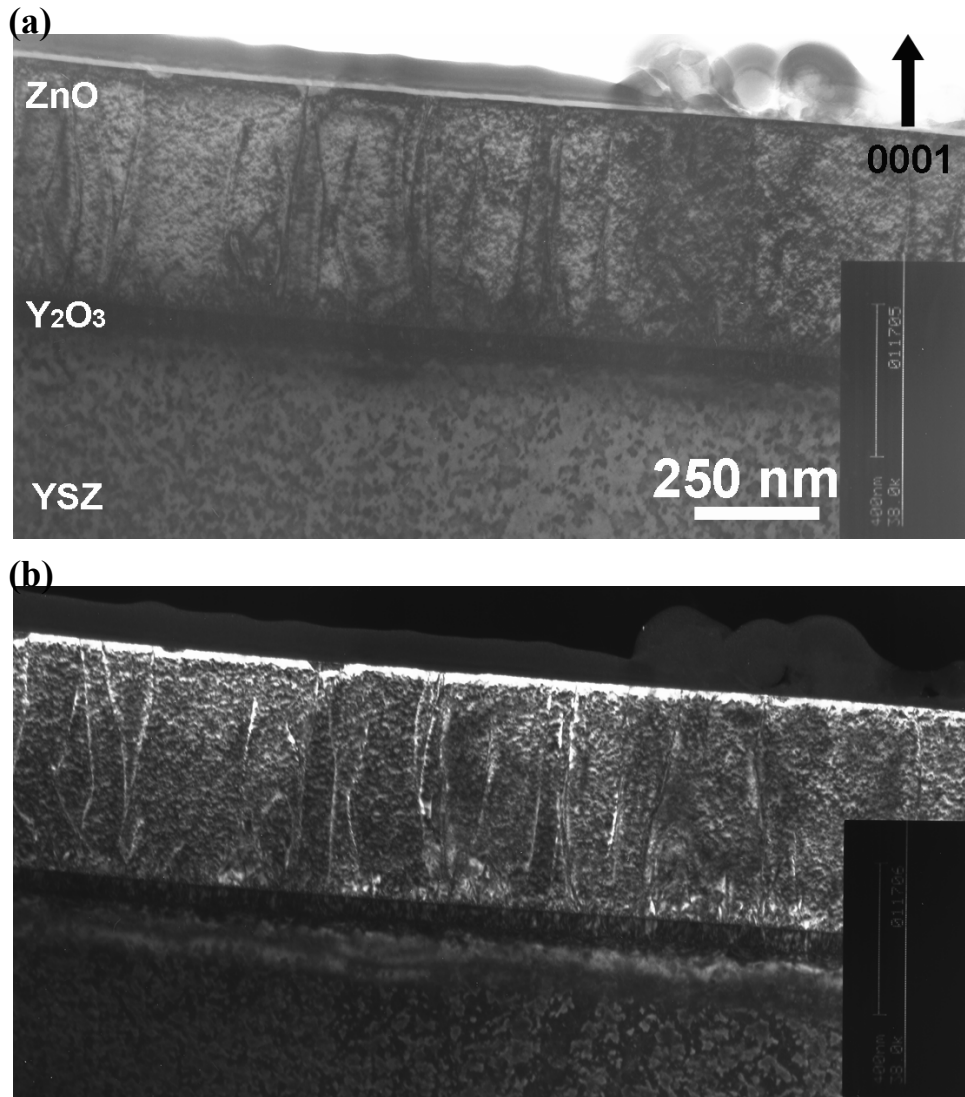


圖 6-6 Y179 試片使用 $g=0001$ 條件之(c)TEM weak-beam 明視野影像，(d)TEM weak-beam 暗視野影像。

圖 6-7 為 $[0\bar{1}1]$ zone 軸界面 HRTEM 影像。從界面 HRTEM 影像可以得知氧化鋅與 Y_2O_3 界面非常的平整而且沒有任何的界面層產生，這顯示在成長氧化鋅的過程中氧化鋅與 Y_2O_3 並沒有發生互相反應的情況，氧化鋅與 Y_2O_3 在成長溫度 $750^\circ C$ 都很穩定不會產生互相

化合，此結果與我們在 ZnO/Y₂O₃/Si 上的情況相同。我們分別針對界面附近之氧化鋅層與 Y₂O₃ 層作快速傅立葉轉換(FFT)，由 FFT 與 SAD 圖譜可以得知 Y₂O₃(422)面平行於氧化鋅(01 $\bar{1}$ 0)面，Y₂O₃(422)面與氧化鋅(01 $\bar{1}$ 0)面之 d 值分別為 0.216 nm 與 0.284 nm，兩者 d 值的比例約為 3：4，因此我們可以知道在 Y₂O₃ [211]方向兩者具有 in-plane 磊晶的關係。而且由界面的 HRTEM 影像可以得知在 LT-buffer 氧化鋅層具有很多的缺陷，然而在 HT-氧化鋅層缺陷迅速的減少，因此使用 LT-buffer 層可以有效的降低差排密度至 10¹² cm⁻²。

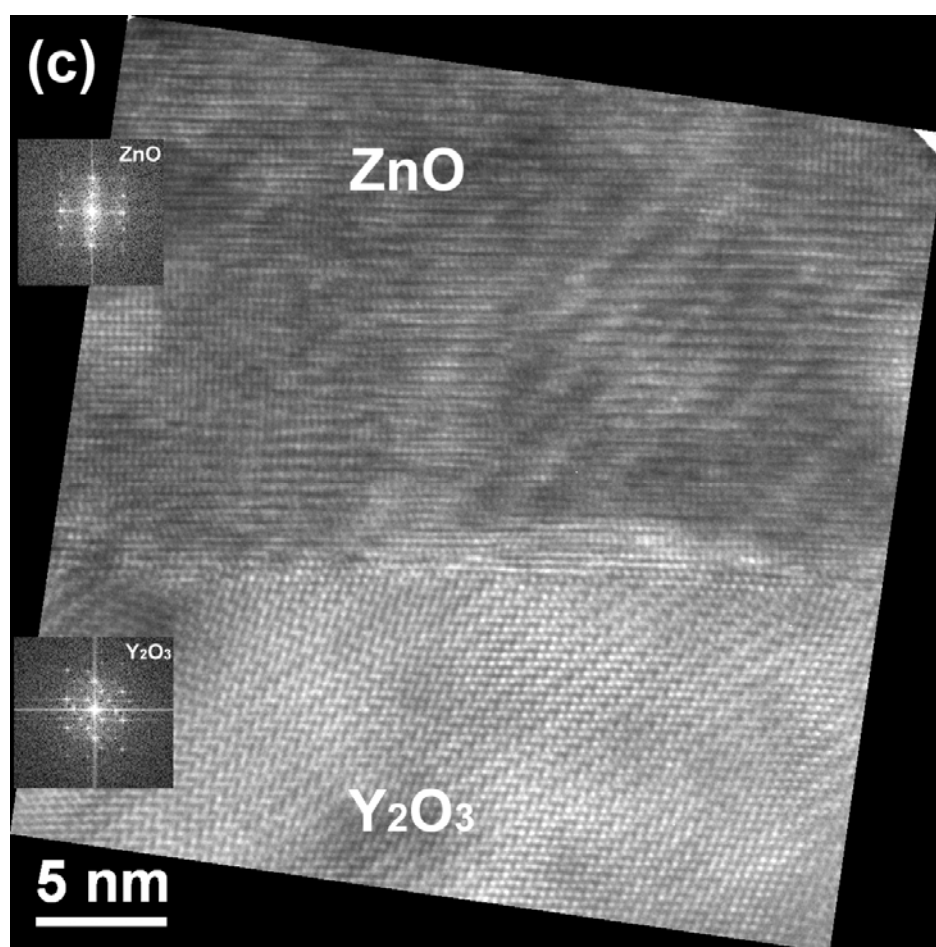


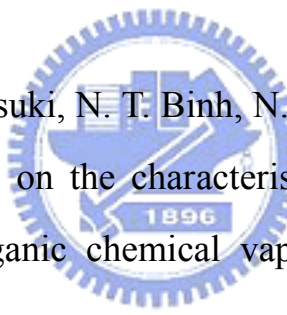
圖 6-7 為 Y179 試片[0 $\bar{1}$ 1] zone 軸界面 HRTEM 影像與個別 FFT 影像。

6-3 PLD 氧化鋅在 Y₂O₃/YSZ 之結論

使用兩階段成長的方法於 Y₂O₃/YSZ 基板上成長氧化鋅薄膜，其結果發現兩階段成長晶體品質優於一階段成長，但效果有限。在 XRD 分析結果方面，氧化鋅(0002)面 rocking curve FWHM 為 670 arcsec，氧化鋅(10 $\bar{1}$ 3)面 phi 掃瞄結果顯示氧化鋅薄膜有著很好的六重對稱性。在 AFM 結果方面，兩階段成長的氧化鋅表面形貌為 3D island 的成長方式，表面粗糙度(rms)為 0.916 nm，顯示兩階段成長可以得到很平整的表面。在 TEM 分析方面，氧化鋅的橫截面形貌為柱狀的結構(columnar structure)，氧化鋅薄膜厚度約為 595 nm，推算其氧化鋅沉積速率大約為 0.076 nm/s。由界面 SAD 圖譜可以知道氧化鋅與 Y₂O₃ 磊晶關係，其磊晶關係為 $[2\bar{1}\bar{1}0]_{\text{ZnO}} // [1\bar{1}10]_{\text{Y}_2\text{O}_3}$, $(0002)_{\text{ZnO}} // (222)_{\text{Y}_2\text{O}_3}$ 。由 weak-beam 繞射對比影像可以得知，氧化鋅薄膜內部差排密度大約為 $2 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ ，而且多為刃差排形式。由界面 HRTEM 影像與 FFT 圖譜得知。在 Y₂O₃ [211]方向兩者具有 in-plane 磊晶的關係。從 XRD、AFM、TEM 分析中可以得知在 Y₂O₃ 緩衝層上可以成長出磊晶的氧化鋅薄膜，Y₂O₃ 亦有潛力可以成為沉積氧化鋅之良好緩衝層。比較使用 PLD 法分別成長氧化鋅於 Y₂O₃/YSZ 與 Y₂O₃/Si 上之結果，發現在相似的鍍膜條件下，由 TEM 影像觀察到 Y₂O₃ 成長於 YSZ 上較無明顯的晶界存在，由此可以得知在 YSZ 基板上可以成長出晶粒尺寸較

大的 Y_2O_3 薄膜，尺寸較大的 Y_2O_3 薄膜可以成長出較大尺寸的氧化鋅晶粒，以達成成長品質良好的氧化鋅薄膜。由於在 Si 上成長 Y_2O_3 受限於界面氧化層的影響，導致 Y_2O_3 薄膜晶粒尺寸較在 YSZ 基板上為小、結晶品質也比較不佳，使得後續成長的氧化鋅薄膜品質受限於 Y_2O_3 薄膜無法達到最佳品質，因此在本實驗中，使用 YSZ 基板可以很容易的成長出品質好的基板可以很容易的成長出品質好的 Y_2O_3 薄膜，進而成長結晶品質較佳的氧化鋅薄膜。

6-4 參考文獻

- 
- [1] B. P. Zhang, K. Wakatsuki, N. T. Binh, N. Usami, Y. Segawa, “Effects of growth temperature on the characteristics of ZnO epitaxial films deposited by metalorganic chemical vapor deposition”, *Thin Solid Films* **449** (2004) 12.
- [2] F. Vigué, P. Vennéguès, S. Vézian, M. Laügt, and J.-P. Faurie, “Defect characterization in ZnO layers grown by plasma-enhanced molecular-beam epitaxy on (0001) sapphire substrates”, *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) 194-196.

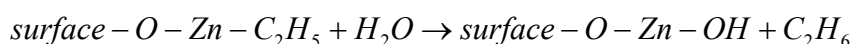
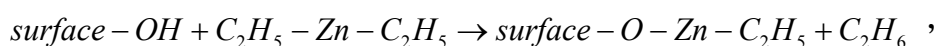
第七章

ALD 製程結果與討論

在 ALD 的實驗中，選用了 GaN/c-sapphire 做為沉積氧化鋅薄膜的基板。選用 GaN/c-sapphire 當作基板的原因，於第二章已詳細敘述過，在此不再多做敘述。在 GaN 基板上沉積氧化鋅之前，先使用 Si 單晶基板尋找最佳的 ALD 製程條件的容許範圍 (processing window)。找出最佳的製程參數之後，再沉積氧化鋅在 GaN 基板上。分析部分以 XRD、HRXRD 鑑定薄膜品質，以 AFM 觀察薄膜表面形貌與平整度，使用 PL 光譜分析氧化鋅薄膜的發光性質，使用截面 TEM 觀察薄膜中差排密度與差排種類分佈、鑑定氧化鋅薄膜與 GaN 基板之極性 (polarity)，HRTEM 影像則是用來分析薄膜與基板界面之關係。在電性分析方面，使用四點探針與霍爾量測系統來量測氧化鋅薄膜之片電阻、載子濃度與載子遷移率。

7-1 原子層沉積(ALD)之製程設備

ALD 亦稱為 ALCVD(atomic layer chemical vapor deposition)，與一般 CVD 的差異在於反應過程中利用表面的吸附，交互通入反應氣體進行反應，使反應限於單一層原子層，因此可以精確的控制鍍膜厚度及獲得平滑的表面。鋅前驅物的選擇包括：Diethyl Zinc (DEZn)、Dimethyl Zinc (DMZn)、 $ZnCl_2$ 、 $Zn(thd)_2$ 等。本實驗採用的鋅前驅物為純度 99.98% DEZn(製造商 Rohm)，室溫為液態，氧來源為去離子水，載氣為超高純度氮氣(99.999%, N_2)。以 DEZn、 H_2O 兩種前驅物進行反應時，先通入 H_2O ，使試片表面吸附 OH 基，接著通入氮氣清除第一層吸附以外的多餘 H_2O 分子，再通入 DEZn 與第一層吸附的 OH 基反應，形成一層 ZnO，接著通入氮氣清除多餘的 DEZn，如此完成單一原子層的反應產物。因此基材表面與前驅物反應式如下[1]:



ALD 實驗機台為商業用 ALD 系統(ASM, F-120)[2]如圖 7-1 所示。反應爐體為水平石英管，可以獨立 5 段控溫，最高反應溫度可到 650 °C，試片直立於由小石英晶舟上，最大可放入 4 吋晶圓，反應基材表面正對通入氣體。氣體的通入時間由電磁閥控制，濃度由針閥開口大小及主氣體流量決定，前驅物的溫度由散熱板調控，流量由 MFC 控

制，最大流量 1000 sccm，工作壓力 6-7 torr。

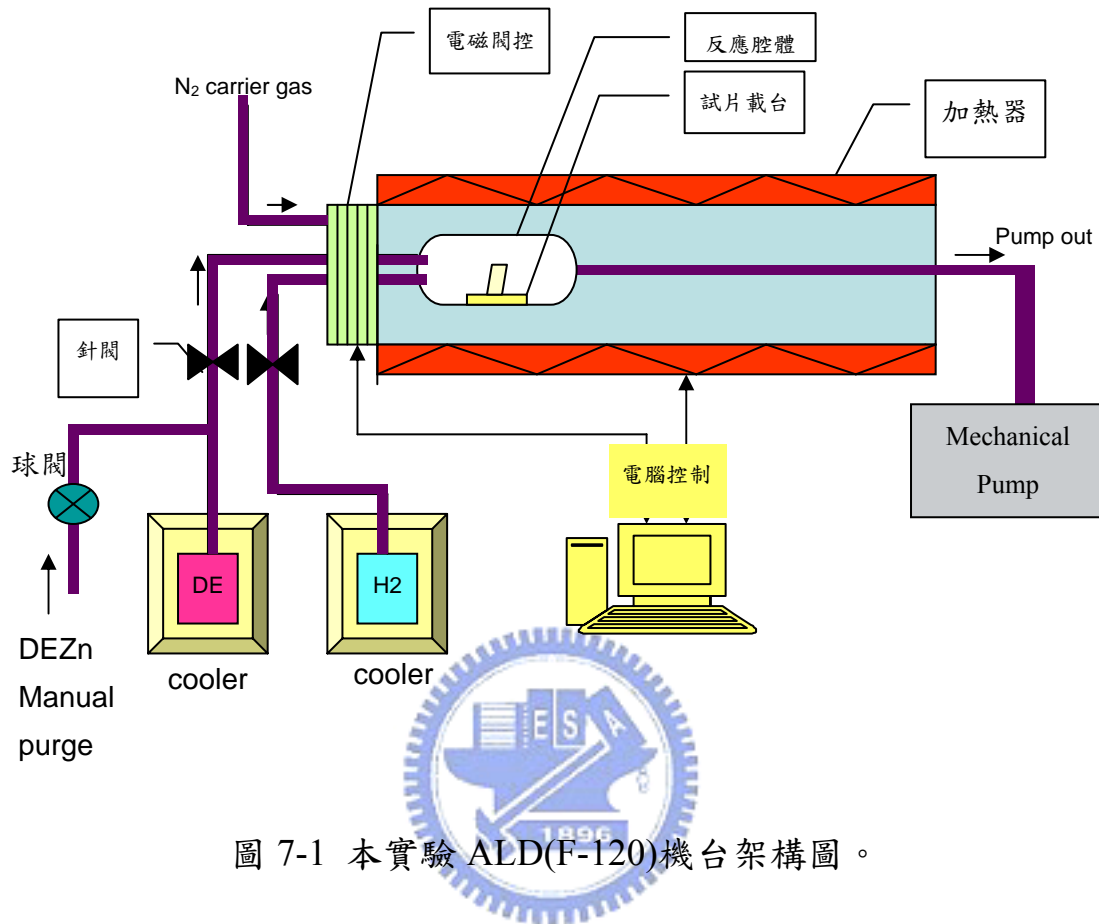


圖 7-1 本實驗 ALD(F-120)機台架構圖。

7-2 ALD 之實驗步驟

在 ALD 部分以 GaN/c-Al₂O₃ 作為實驗之基板，GaN/c-Al₂O₃ 基板裁切成 1 x 2 cm² 的長方形大小。試片的清潔的步驟為：1. 置於丙酮中用超音波震盪 10 分鐘。2. 氮氣槍吹乾。3. 置於甲醇中用超音波震盪 10 分鐘。4. 氮氣槍吹乾。鍍膜實驗步驟如下：1. 清潔後的試片垂直立放於石英晶舟上，放入反應腔體內；2. 開始設定參數，載氣流率、反應溫度、沉積次數、電磁閥開關時間；3. 機械幫浦將腔體抽至壓

力 6-8 torr；4. 開啟前驅物閥門待反應腔體溫度到達預設值即自動開始鍍膜；5. 鍍膜結束待溫度降至室溫後清潔前驅物管路；6. 將腔體破真空並取出試片作後續分析。本實驗將調整 DEZn 及 H₂O 流量之針閥固定為開啟五圈，pulse 時間在 0.5-1.5 s 作調整，purge 時間在 1.5-2 s 作調整，DEZn 與 H₂O 的 pulse、purge 時間為一樣。DEZn 及 H₂O 鋼瓶溫度設為 22 °C。氮氣流量 500 sccm。

7-3 ALD 成長氧化鋅於 GaN/c-sapphire 結果討論

7-3-1 XRD 與 HRXRD 分析


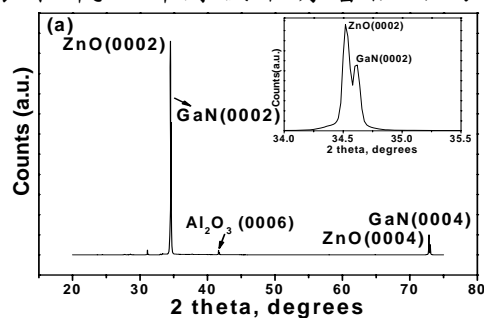


圖 7-2(a)為 N6-1 試片之 θ -2 θ XRD 繞射圖譜。從 θ -2 θ XRD 繞射圖譜可知，只出現氧化鋅與 GaN 的(0002)、(0004)的峰值(peaks)，另外額外的峰值為基材 Al₂O₃ (0006)峰值的貢獻，這顯示出氧化鋅薄膜的 basal planes 平行於 GaN 基板的表面。氧化鋅與 GaN 兩者(0002)面的 d 值的差異，經由圖譜上量測的 2 θ 值計算之後，兩者(0002)面 d 值的差異為 0.0072 Å，此差異值接近於兩者由塊材計算的差異值，這代表我們成長的氧化鋅薄膜品質良好。由氧化鋅的(0002)峰值的半高寬大小，我們使用 Scherrer's formula 可以推算出氧化鋅晶粒的大小大約為 90 nm。與使用 MOCVD 法在 GaN 上成長氧化鋅薄膜晶粒大小作一個比較，Hou 等人[5]使用常壓 MOCVD 成長氧化鋅薄膜於 GaN

上，得到氧化鋅晶粒大小約為 100 nm，此晶粒大小與使用 ALD 法得到的結果相類似。圖 7-2(b)為氧化鋅薄膜(0002)面的 ω -rocking-curve 繞射圖譜，其峰值的半高寬大小為 324 arcsec，這個數值略小於 K. Saito 等人先前所報導在 GaN 上使用 ALD 成長磊晶氧化鋅的結果 [3]，這代表我們在 GaN 基板上成長出品質更好的氧化鋅薄膜。然而，我們使用相同的實驗參數在單晶氧化鋁基板上，卻只成長出多晶的氧化鋅薄膜。圖 7-2(c)為氧化鋅(10 $\bar{1}2$)面的 ω -rocking-curve 繞射圖譜，其峰值的半高寬大小為 720 arcsec，因為 (0002) 面 rocking curve(out-of-plane)的半高寬對於螺旋或混和差排較為敏感，而且非對稱性平面的 rocking curve 半高寬變寬是由於薄膜中的刃差排比例增加所造成的，因此由(0002)與(10 $\bar{1}2$)面 rocking-curve 的半高寬大小，可知存在氧化鋅薄膜內的差排型式以刃差排為主，對於差排種類分佈的分析，我們會使用截面 TEM 進行更詳細的觀察與分析。圖 7-2(d)為氧化鋅(10 $\bar{1}3$)面的 phi-scan。從 0 到 360 度的 phi-scan 圖譜中，觀察到六根氧化鋅(10 $\bar{1}3$)面非對稱性的繞射峰值，這六根峰值彼此差異 60 度，這代表在氧化鋅薄膜中有著很好的六軸對稱性。



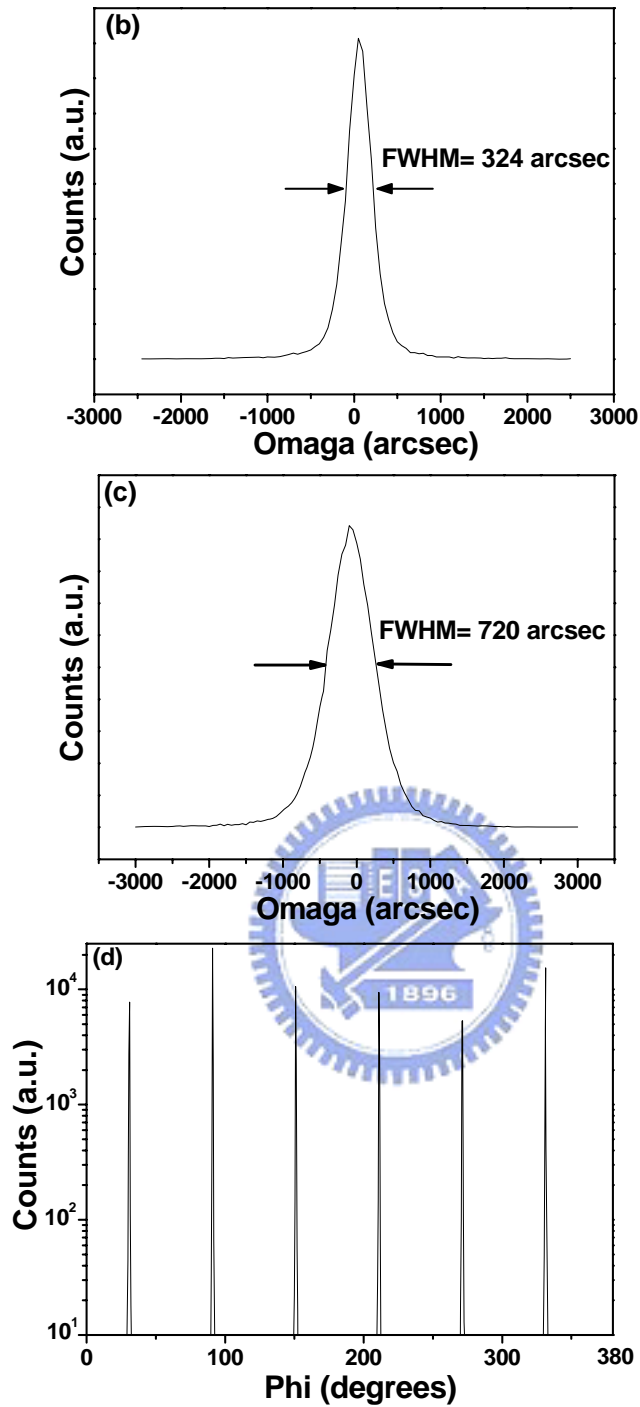
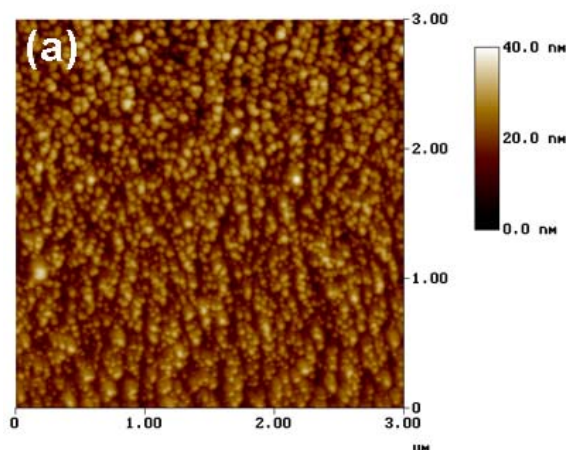


圖 7-2 為 N6-1 試片之 XRD 圖譜 (a) θ - 2θ 模式，其中插圖為氧化鋅與 GaN(0002) 面之放大峰值，(b) 氧化鋅(0002) 面 ω -rocking-curve 模式，(c) 氧化鋅($10\bar{1}2$) 面 ω -rocking-curve 模式，(d) 氧化鋅($10\bar{1}3$) phi-scan 模式。

7-3-2 AFM 表面形貌分析

圖 7-3(a)為 300 °C / purge 0.5 s / pulse 1.5 s N6-1 試片表面 AFM 影像，其表面的粗糙度(RMS)約為 4.6 nm，而 GaN 基板的粗糙度(RMS)則為 1.8 nm，其 AFM 影像如圖 7-3(b)所示。在使用 ALD 成長氧化鋅之後，氧化鋅表面的粗糙度與先前 GaN 基板的表面粗糙度相比略有增加。根據一些有關於 ALD 的文獻指出，使用 ALD 方法沉積的氧化鋅薄膜，其表面粗糙度(RMS)的範圍從 sub-nanometer 到數十個 nanometers，這些都取決於不同的鍍膜參數，例如試片表面的清潔、表面與介面的能量、成核情況。圖 7-3(c)為 250 °C / purge 1.5 s / pulse 2 s 的 N6-2 試片 AFM 影像，其表面粗糙度大約為 2 nm，此粗糙度為我們使用 ALD 在 GaN 基材上成長氧化鋅最小的粗糙度，在這個實驗參數下，我們可以沉積出表面粗糙度很小的氧化鋅薄膜。從圖 7-3(a)可以估算出氧化鋅晶粒大小為 90 nm，此結果與我們使用 XRD 的數據估算出來的結果相吻合。不過，在 250 °C 下成長的氧化鋅晶粒尺寸略小於在 300 °C 所成長的。



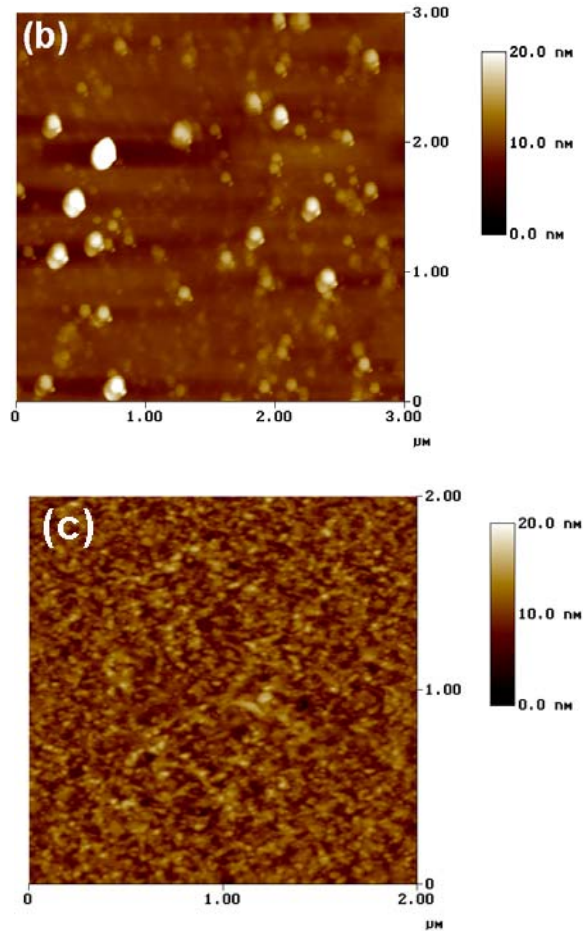


圖 7-3 為 2D AFM 影像 (a)N6-1 試片，(b) GaN 基板，(c)N6-2 試片。

7-3-3 TEM 微結構分析

圖 7-4(a)為 N6-1 試片氧化鋅薄膜與 GaN 基材橫截面 TEM 明場 (Bright-Field) 影像。從 TEM 明視野影像可以觀察到所有的晶粒幾乎都是一致的影像對比，這顯示出有很多的氧化鋅晶粒在 in-plane 方向排列的很好。另外，從明視野影像可知，氧化鋅薄膜的平均厚度大約為 170 ± 6 nm，推估其沉積速率為 0.25 ± 0.01 nm/cycle，此沉積速率接近氧化鋅單位晶胞 c 軸一半高度，這反映出在氧化鋅成長過程中鋅和氧的鍵結符合 ALD 自我侷限成長理論機制。Kaiya 等人曾經報導

類似的實驗結果，其結果為使用 ALD 法在基板溫度 450-550 °C 與基板為單晶氧化鋁的情況下，其沉積速率為 0.26 nm [4]。圖 7-4(b)為氧化鋅與 GaN 兩者介面之擇區繞射(SAD)圖譜，因為氧化鋅與 GaN 繞射圖形相當接近，可知其磊晶關係 $(0002)_{\text{ZnO}}// (0002)_{\text{GaN}}$ and $[2\bar{1}\bar{1}0]_{\text{ZnO}}// [2\bar{1}\bar{1}0]_{\text{GaN}}$ 。此外，在氧化鋅與 GaN c 軸方向的繞射點幾乎重合在一點分不太開，不過在 $02\bar{2}0$ 繞射兩者的繞射點可以分開來。從兩者 $02\bar{2}0$ 繞射點分開的程度可以推算出在 in-plane 方向，氧化鋅與 GaN 兩者晶格差異大約為 1.65%，與氧化鋅、GaN 兩者的晶格常數差異(1.8%)相接近。

圖 7-4(c)為試片 N6-1 之介面 HRTEM 影像，其 Zone 軸為 $[11\bar{2}0]$ 。影像上方為氧化鋅，下方為 GaN，兩者之介面影像非常銳利與平整，而且在界面部分沒有任何其他的介面層產生，此結果與我們使用 MOCVD 法在 GaN 上沉積氧化鋅的介面 HRTEM 影像相似[5]。此外也與其他團隊使用 MBE 法在 GaN 上沉積氧化鋅的結果相類似[6, 7]。因此我們推測在成長氧化鋅薄膜的過程中，GaN 的表面沒有被氧化成 Ga 的氧化物或亦氧化物被還原。在另一方面，Hong 等人發表了在 Ga 極性的 GaN 基材上使用 MBE 系統成長氧化鋅的結果[6]，其結果顯示出假如在沉積氧化鋅之前，試片表面先經過氧的電漿照射後會先形成一層 Ga 的氧化物(Ga_2O_3)，因此在氧化鋅與 GaN 的介面上會有

一層介面層，此結果與本實驗的結果不相符，其中原因會在下面的文章中做詳細討論。因此我們發現在氧化鋅與 GaN 的界面接合的非常好。

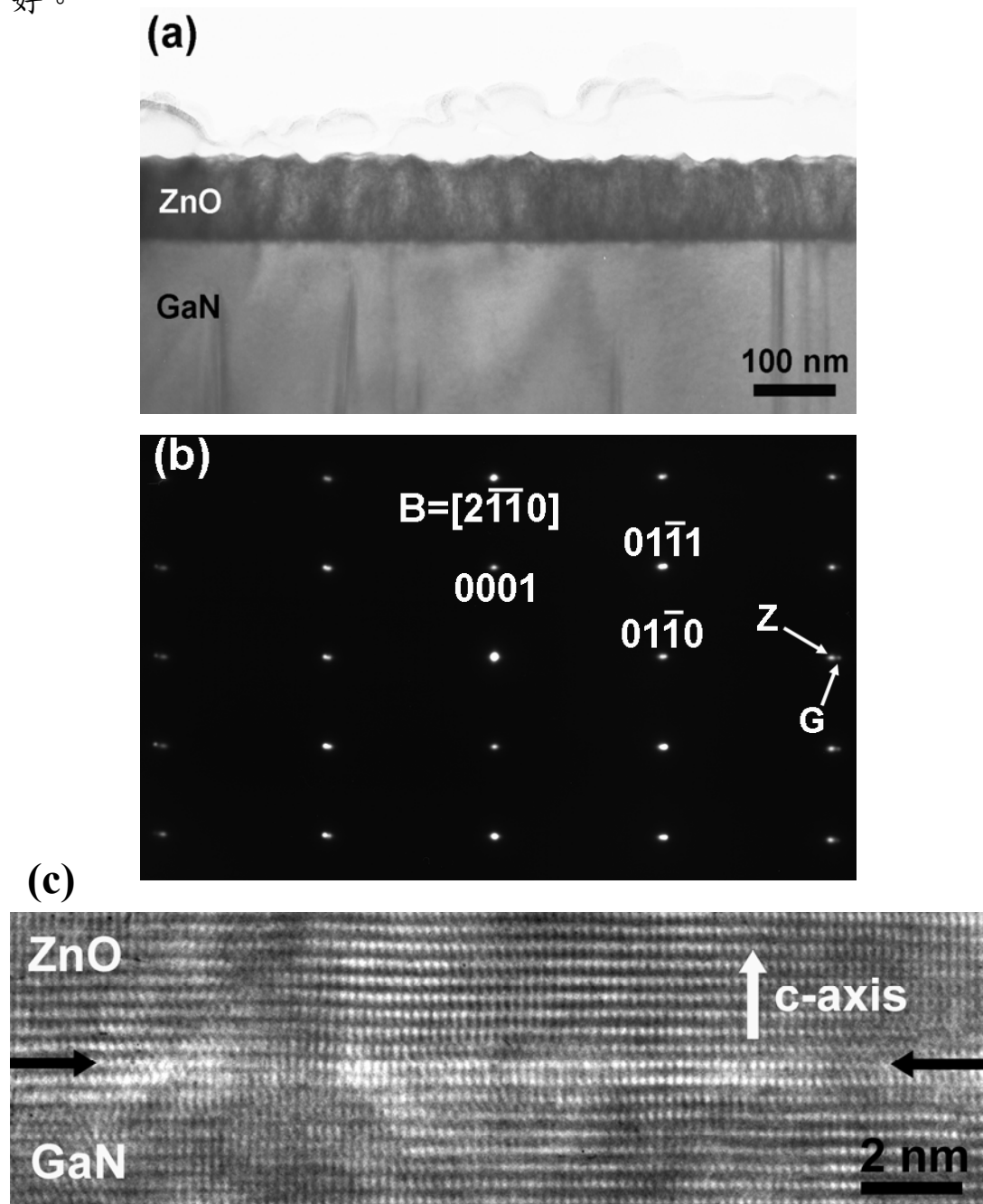


圖 7-4 (a)氧化鋅之橫截面 TEM 明視野影像，(b)氧化鋅與 GaN 之界面擇區繞射圖譜，(c)在 $[2\bar{1}\bar{1}]_0$ Zone 軸，氧化鋅與 GaN 界面之 HRTEM 影像。

為了要觀察到氧化鋅薄膜中的差排分佈情況，將試片傾轉到 two beam 條件，調出 weak beam 的繞射對比影像。圖 7-5(a)、(b)分別為使用 $\mathbf{g}=11\bar{2}0$ 條件之明視野與暗視野影像，圖 7-5(c)、(d)分別為使用 $\mathbf{g}=0003$ 條件之明視野與暗視野影像。一般來說，在氧化鋅薄膜內部可能存在三種形式之完美差排： \mathbf{a} 形式的差排(又稱刃差排，布格向量為 $1/3[11\bar{2}0]$)、 \mathbf{c} 形式的差排(又稱螺旋差排，布格向量為 $[0001]$)、 $\mathbf{a}+\mathbf{c}$ 形式的差排(又稱混合差排，布格向量為 $1/3[11\bar{2}3]$)[9]。因此我們以 $11\bar{2}0$ 與 0003 兩組 \mathbf{g} 向量分析刃差排、螺旋差排與混和差排的分佈，在 $\mathbf{g}=11\bar{2}0$ 向量能看到的只有刃差排與混和差排，而螺旋差排因為布格向量與 $[11\bar{2}0]$ 垂直內積後為 0 故看不到；在 $\mathbf{g}=0003$ 向量能看到的只有螺旋差排與混和差排，而刃差排因為布格向量與 $[0003]$ 垂直內積後為 0，故對比低。因此在相同區域將重複出現的差排即混和差排扣除後，便能分析刃差排與螺旋差排的相對含量。在影像中我們觀察到在氧化鋅薄膜中有許多垂直的差排沿著 \mathbf{c} 軸成長，在靠近氧化鋅與 GaN 的界面附近發現到有很高密度的差排存在，這些差排大都是由 half-loop 差排所組成的，而且這些差排只存在於氧化鋅厚度 20 nm 以下，這些差排只存在於 20 nm 厚度以下而不會繼續往上成長的原因為這些 half-loop 差排在成長的時候相鄰的差排會因相反的布格向量而結合在一起進而消失不見。我們的結果與其他研究團隊觀察到的結

果是相吻合的[10, 11]。有趣的是，我們觀察到 GaN 基板的差排很難直接穿過界面與氧化鋅內部的差排結合，這說明了 GaN 基材的缺陷並沒有影響到成長氧化鋅的品質。我們推估出來所有的 threading 差排密度在氧化鋅厚度 20 nm 以上大約為 $1.5-2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ，在 GaN 內部的總差排密度為 $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ，兩者的總差排密度大約相差一個數量級(1 個 order)。經過計算之後，約有 50% 為刃差排、20% 為螺旋差排、30% 為混合差排，所以在我們的氧化鋅薄膜中刃差排為數量較多差排種類，此結果與我們使用 HRXRD 方法所推論的結果相吻合。幾個研究團隊也報導在氧化鋅薄膜內部以刃差排為主要的差排形式，這與我們的結果相符合。Vigué 等人使用 MBE 法在單晶氧化鋁上成長氧化鋅薄膜，在他們的氧化鋅薄膜中刃差排為主要的差排形式 (85%~90%)，其總差排密度為 $1-4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ [9]。Cho 等人使用 p-MBE 法在 c 面氧化鋁單晶上使用有 MgO 和沒有 MgO 緩衝層成長氧化鋅薄膜，在薄膜中沒有使用 MgO 緩衝層的情況下有 61% 為刃差排、31% 為混合差排、8% 為螺旋差排；然而在有 MgO 緩衝層的情況下，有 98% 為刃差排、2% 為混合差排與螺旋差排，可見 MgO 可以有效阻絕螺旋差排的成長[12]。然而，到目前為止並沒有任何有關於使用 ALD 法在 GaN 上成長氧化鋅之差排分析的文獻報導，因此從本實驗的結果可以知道使用 ALD 法在 GaN 上成長磊晶氧化鋅薄膜，其薄

膜內部差排形式的分佈。

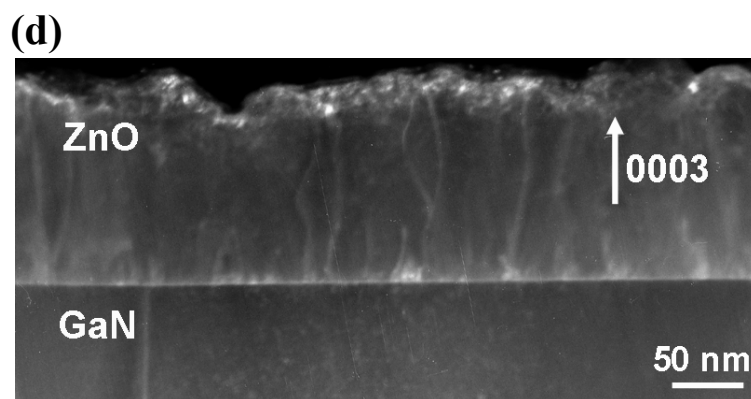
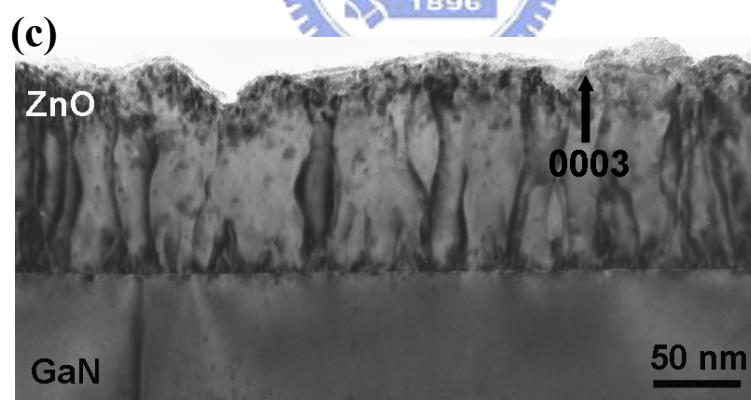
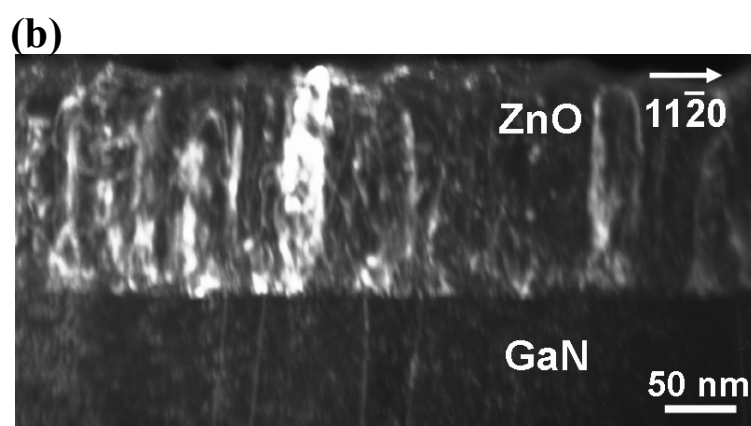
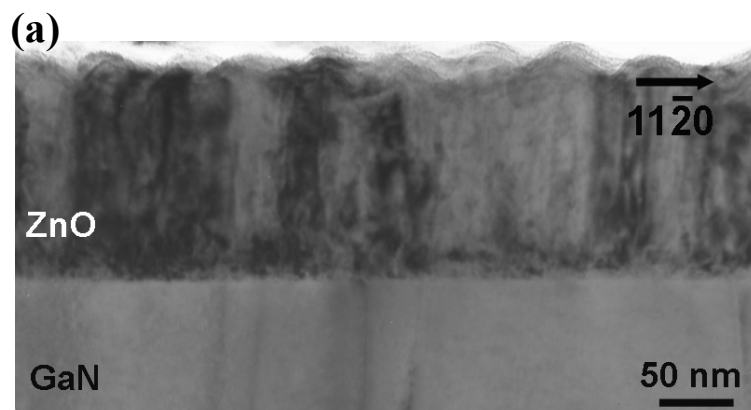


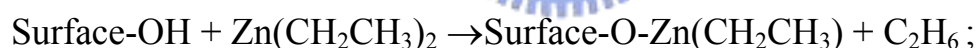
圖 7-5 使用 $\mathbf{g}=11\bar{2}0$ 條件之(a)TEM weak-beam 明視野影像，(b)TEM weak-beam 暗視野影像；使用 $\mathbf{g}=0003$ 條件之(c)TEM weak-beam 明視野影像，(d)TEM weak-beam 暗視野影像。

因為我們是在 c 面的 GaN 上成長 c 方向的氧化鋅，因此我們想知道我們成長的氧化鋅薄膜是 Zn 極性還是 O 極性，所以我們使用 convergent beam electron diffraction(CBED)法去確定氧化鋅薄膜的極性。CBED 是一種確定 wurtzite 結構材料極性很有用的方法[13, 14]，CBED 法可以很容易的同時鑑定在 ZnO/epi-GaN/c-sapphire 結構中氧化鋅與 GaN 層的極性。由於氧化鋅與 GaN 有相同的晶體結構與相近的晶格常數，因此兩者應該有相類似的 CBED 圖譜。我們使用加速電壓為 200 kV 的 TEM 在 Zone 軸 $[11\bar{2}0]$ 情況下同時獲取氧化鋅與 GaN 層的 CBED 實驗圖譜。圖 7-6(a)、(b)分別為實驗取得的氧化鋅與 GaN 的 CBED 圖譜。我們為了要準確的判別極性，因此我們使用了模擬軟體，模擬完美晶體的 CBED 圖譜，使用的模擬軟體為 Mactempas 與 Web Electron Microscopy Applications Software (WebEMAPS) [15]。對於極性模擬的細節請參閱附錄三。圖 7-6(c)、(d)分別為模擬 Zn 極性氧化鋅(厚度為 215 nm)與 Ga 極性 GaN(厚度為 246 nm)之 CBED 圖譜。經過實驗與模擬 CBED 圖譜的比對，可以確定沉積的氧

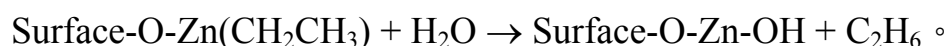
化鋅薄膜為 Zn 極性，選用的 GaN 基板為 Ga 極性。在前面的文章我們有提及 Ga 極性的 GaN 基板在沉積氧化鋅之前，表面會先形成一層 Ga 的氧化層。但是有趣的是，我們的界面 HRTEM 影像非常的平整沒有任何的界面層產生，這與 Hong 等人得到的實驗結果不同[6]。有文獻指出 Ga 極性的 GaN 基板在成長之前，GaN 表面的(0001)面會先有氧化的狀態，氧化厚度是少於一個 monolayer [20, 21]。在我們的實驗中，吸附在 GaN 表面的氧原子與 O-H 鍵結的分子團在成長前並沒有移除掉，這些氧原子與 O-H 鍵結的分子團會先與先通入的鋅前驅物產生反應形成 Zn-O 鍵結。而這些前驅物在 ALD 製程中的反應可能為[22, 23]：



對於 Zn 前驅物的通入



對於水的通入



對此我們有兩個解釋的說法：一為在沉積氧化鋅之前，O-H 鍵結的分子團吸附在 GaN 表面，導致表面比較不容易被氧化；二為有文獻報導 Ga 極性的 GaN 表面經過在 600 °C 氧氣氣氛的暴露之下，會有氧化的現象產生[16]。我們考慮在一個 MBE 系統的薄膜成長狀況，可能會在高氧壓與高溫的成長條件下形成 Ga₂O₃ 氧化層。在我們的 ALD

實驗為較低的成長溫度(低於 300 °C)與低氧壓的條件，因此不會使表面先氧化的情況發生。我們使用 ALD 在 Ga 極性的 GaN 基材上成長氧化鋅薄膜，其氧化鋅薄膜的極性沒有被反轉(inversion)，仍為 Zn 極性。

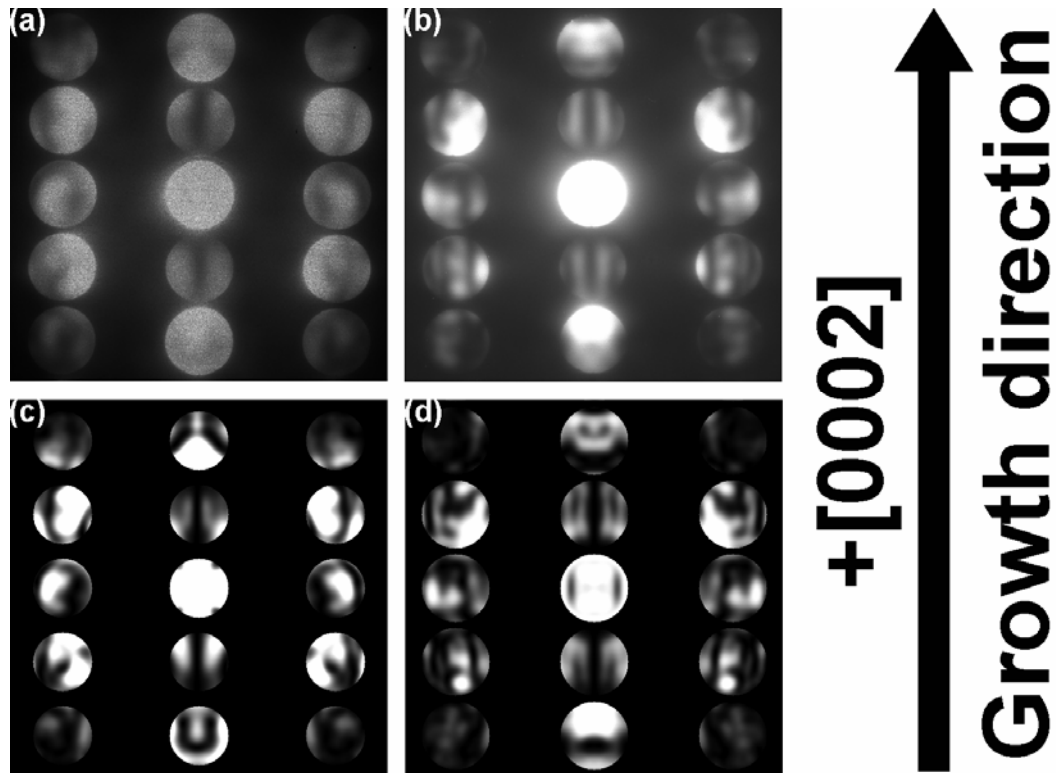


圖 7-6 實驗量測得到之 CBED patterns (a) 氧化鋅，(b) GaN；經過模擬得到之 CBED patterns (c) Zn 極性之氧化鋅(厚度 215 nm)，(d) Ga 極性之 GaN(厚度 246 nm)。

7-3-4 PL 發光性質分析

圖 7-7(a)、(b)為 N6-1 試片分別在室溫以及 20 K 的溫度所量測的光激發(PL)光譜。如圖 7-7(a)所示，室溫量測的 PL 光譜顯現出非常

強的 UV emission 特徵峰值，其峰值對應之能量在 3.24 eV，特徵峰值半高寬大約為 127 meV。綠光區的訊號非常的微弱，這顯示出在氧化鋅薄膜中缺陷的密度很少，因為綠光區訊號直接反應到氧化鋅薄膜中缺陷的多寡，許多文獻指出 NBE emission 與 green emission 的比值 ($I_{\text{NBE}} / I_{\text{Green}}$) 被視為氧化鋅薄膜發光性質的優劣，在室溫下量測的結果 $I_{\text{NBE}} / I_{\text{Green}}$ 的比值為 12/1。為了要更詳細觀察 near-band edge emission 的特徵，我們在 20 K 的溫度下量測發光性質，圖 7-7(b) 為 20 K 溫度量測的 PL 光譜。低溫光譜顯示出非常窄而且強的 neutral donor bound-exciton (D^0X) 峰值，其峰值的能量位於 3.364 eV，非常接近氧化鋅能隙的大小 3.37 eV，而且 D^0X 峰值半高寬為 28 meV，這表示氧化鋅薄膜的發光特性非常好。我們仔細的觀察 NBE emission 區域可以發現比 D^0X 特徵峰較低能量區域有著四個明顯的特徵峰，經過能量的比對(能量分別為 3.082, 3.171, 3.232 和 3.308 eV)之後，發現這四個能量特徵峰可以對應到 longitudinal optical (LO) phonon replicas of the free exciton [17]。這些特徵峰的產生是來自氧化鋅薄膜晶格變形被降低所致，這也意味著氧化鋅薄膜的純度與品質良好[18]。此外，我們也發現在峰值能量 3.390 eV 對應到的是 B-free exciton，在能量在為 3.377 eV 的微弱峰值其對應到的是 A-free exciton [19]。低溫 20 K 下量測出來的 $I_{\text{NBE}} / I_{\text{Green}}$ 的比值為 23/1，顯示出在低溫的狀態下氧化鋅

薄膜有著良好的發光特性和較低的缺陷密度。

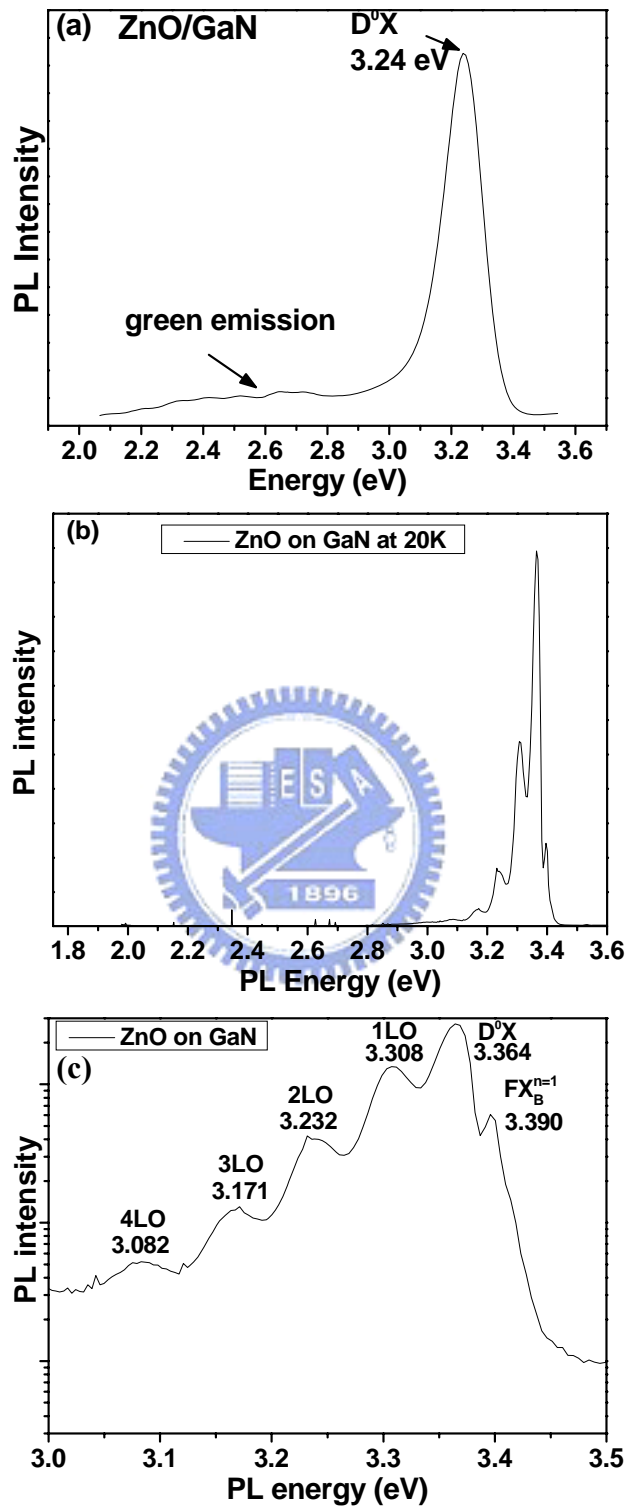


圖 7-7 為 N6-1 試片之 PL 光譜，量測於 (a)室溫，(b)20 K，(c)放大 NBE emission 區域。

7-3-5 電性分析

我們使用四點探針量測氧化鋅薄膜之片電阻，使用霍爾效應量測載子濃度與載子遷移率，此外我們使用四點探針量測 GaN 基板的片電阻。

GaN 基板片電阻量測

本實驗使用四點探針量測 GaN 基板的片電阻，GaN 基板為未摻雜之 GaN 基板，因此我們使用四點探針量測 GaN 的片電阻，進而從片電阻換算成電阻係數，從 GaN 的電阻係數來評估我們對 N6-1 試片進行氧化鋅薄膜的霍爾效應量測，GaN 基材是否對氧化鋅量測出來的結果有影響。GaN 基材的片電阻量測出來的結果為遠大於 $10^7 \Omega/\square$ ，由 TEM 明視野影像得知 GaN 的厚度大約為 $2.38 \mu\text{m}$ ，以此厚度換算成電阻係數為遠大於 $2.38 \times 10^3 \Omega\text{-cm}$ ，此電阻係數已接近絕緣體的電阻係數，因此我們量測氧化鋅薄膜的電性的時候，可以忽略 GaN 基材的貢獻。

氧化鋅薄膜電性量測

在氧化鋅薄膜量測方面，我們使用四點探針量測薄膜之片電阻，使用霍爾效應量測薄膜載子種類、片載子濃度(sheet carrier

concentration)、載子遷移率(carrier mobility)等電性。首先，使用四點探針在試片上取 5 點的片電阻數值，然後將這 5 點數值取平均值，得到的平均數值為 $3.11 \times 10^3 \Omega/\square$ ，配合氧化鋅薄膜厚度約為 170 nm，所以電阻係數可以換算成 $5.29 \times 10^{-2} \Omega\text{-cm}$ ，此數值與 GaN 的電阻係數大於 $2.38 \times 10^3 \Omega\text{-cm}$ 約有 5 個數量級(5 個 order)的差別，從數據上我們可以確定對於氧化鋅薄膜來說 GaN 是一個絕緣的基材，因此在霍爾效應量測的結果為氧化鋅薄膜實際上的電性。在霍爾效應量測方面，量測出來的結果為，Hall coefficient 為 $-2.92 \text{ m}^2/\text{C}$ 、載子遷移率為 $9.36 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 、片載子濃度為 $-2.14 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 、載子濃度為 $1.26 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (氧化鋅厚度為 170 nm)。片載子濃度量測出來為負值，可知在我們的氧化鋅薄膜中主要的載子為電子(n-type)。

Ng [24] 等人與 Weimann [25] 等人的研究團隊嘗試研究 n-type GaN 薄膜內之差排密度、差排形式與薄膜電性之間的關連性，他們發現當薄膜的差排密度增加，電子的遷移率(mobility)隨之下降。而且他們也發現刃差排為使電子遷移率下降的主要因素，其原因在於沿著差排線(dislocation line)的方向會有 acceptor center 的產生，而此 acceptor center 會將經過的電子給限制住，使得電子無法繼續流動，造成電子遷移率的降低。而 Miyamoto [26] 等人也在氧化鋅薄膜發現類似的結果，當薄膜差排密度增加而電子的遷移率隨之下降，主要影響的差排

形式為刃差排。由以上可知我們的氧化鋅薄膜差排密度為 10^{11} cm^{-2} ，而且刃差排的比例佔大多數，因此量測出來的電子遷移率只有 $9.36 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ，此值極為合理。

7-4 ALD 結論

在本實驗我們成功地使用 ALD 法在 epi-GaN/c-sapphire 基板上成長出磊晶的氧化鋅薄膜，我們分別使用 diethylzinc (DEZn) 與 H_2O 當作 Zn 與 O 的前驅物來源，成長溫度為 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ，pulse 時間為 1.5 s 、purge 時間為 0.5 s 。由 θ - 2θ XRD 繞射圖譜可知氧化鋅薄膜為成長方向為 c 軸方向；氧化鋅薄膜(0002)與(10 $\bar{1}$ 2)面之 ω -rocking-curve 峰值半高寬分別為 324 arcsec 與 720 arcsec ，這顯示出由於(10 $\bar{1}$ 2)面之 ω -rocking-curve 半高寬變寬，在薄膜中的差排種類以刃差排為主；由(10 $\bar{1}$ 3)面的 phi-scan 可知氧化鋅薄膜具有六重對稱的特性。由 AFM 量測可知，氧化鋅薄膜的表面粗糙度為 4.6 nm 。以室溫與低溫(20 K)PL 量測氧化鋅薄膜之發光特性，兩者都顯示出很強的 UV emission 與很微弱的 deep-level emission，這表示薄膜具有很好的發光特性與晶體品質。從 TEM 明視野影像量測氧化鋅薄膜厚度為 $170 \pm 6 \text{ nm}$ ，其沉積速率為 $0.25 \pm 0.01 \text{ nm/cycle}$ ，大約等於氧化鋅單位晶胞 c 軸一半高度，其成長機制為 ALD 自我侷限成長機制。由擇區繞射圖譜可以知

道，氧化鋅與 GaN 的磊晶關係為 $(0002)_{\text{ZnO}}// (0002)_{\text{GaN}}$ and $[2\bar{1}\bar{1}0]_{\text{ZnO}}// [2\bar{1}\bar{1}0]_{\text{GaN}}$ 。從界面 HRTEM 影像分析可知，氧化鋅與 GaN 的界面非常平整而且沒有任何的界面層產生，這表示在沉積氧化鋅薄膜過程中在界面沒有產生 Ga 的氧化層。由 $\mathbf{g} = 11\bar{2}0$ 與 $\mathbf{g} = 0003$ 之 weak beam 明視野與暗視野影像可以分析得到在氧化鋅薄膜中的總差排密度為 $1.5 - 2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ，差排形式為 50% 為刃差排、20% 為螺旋差排、30% 為混合差排。由 CBED 的結果可以得知氧化鋅與 GaN 的極性為 Zn 極性與 Ga 極性，在界面的附近氧化鋅的極性沒有被反轉仍然為 Zn 極性。在電性方面，使用 ALD 成長的氧化鋅薄膜電阻係數為 $5.29 \times 10^{-2} \Omega\text{-cm}$ ，使用霍爾效應量測系統得到氧化鋅薄膜載子遷移率為 $9.36 \text{ cm}^2/\text{v-s}$ 、載子濃度為 $1.26 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 。

ALD 與 MOCVD 本質同屬為化學氣相沉積法，不過在薄膜成長的機制卻是有所不同，在本實驗中分別使用 MOCVD 與 ALD 成長氧化鋅薄膜，雖然個別使用的緩衝層不相同，不過以下將針對得到的結果作一些比較與探討。使用 ALD 可以在 300°C 的成長溫度下成長出磊晶的氧化鋅薄膜，而使用 MOCVD 卻要在較高溫度的 500°C 才能成長出品質較佳的氧化鋅薄膜，這顯示以 MOCVD 的成長機制，需要較高的成長溫度提供足夠的能量讓參與的物種進行反應，然而 ALD 成長的機制則是藉由表面的化學吸附反應達到薄膜成長的情

況，因此 ALD 成長的溫度有一個溫度的範圍，而且成長溫度不能太高，過高的溫度會使 ALD 自我侷限的成長機制被破壞而變成普通的 CVD 成長機制。此外薄膜成長速率兩者也大不相同，以 MOCVD 成長氧化鋅薄膜，成長速率與成長溫度、前驅物揮發速率、載氣流量等因素有關，影響成長速率的因素比較複雜而且不好控制。而理想的 ALD 法為固定的成長速率，沉積的薄膜厚度只與反應的循環次數有關。一般而言，常壓型的 MOCVD 法成長速率較 ALD 法為快速，在本實驗中以 MOCVD 法的平均成長速率約為 220~280 nm/hr，以 ALD 法的成長速率為 0.25 ± 0.01 nm/cycle。在成長薄膜的品質方面，以往 ALD 法幾乎都是成長多晶或者是非晶質的結構，由於 ALD 反應溫度低不利於成長高品質的薄膜，如要成長磊晶薄膜則選用高晶格匹配的基板較有可能實現。而使用 MOCVD 法因為成長溫度較高，所以比較容易成長磊晶的薄膜。不過在 ALD 實驗中選用 GaN 當作基板，因此在本實驗中使用 ALD 法成長的氧化鋅薄膜品質較使用 MOCVD 法來的比較好。

7-5 參考文獻

- [1] C.H. Liu, Min Yan, Xiang Liu, Eric Seelig, R. P. H. Chang, “Effect of electric field upon the ZnO growth on sapphire (0001) by atomic layer epitaxy method”, *Chem. Phys. Lett.*, 355, 43–47, 2002.
- [2] T. Suntola et al., ”Method for performing growth of compound thin films”, US. Patent, 4413022, 1983.
- [3] K. Saito, K. Nagayama, Y. Hosokai, K. Ishida, K. Takahashi, “Effects of GaN template on atomic-layer-epitaxy growth of ZnO”, *phys. stat. sol. (c)* **1** (2004) 969.
- [4] K. Kaiya, N. Yoshii, K. Omichi, N. Takahashi, T. Nakamura, S. Okamoto, H. Yamamoto, “Atmospheric pressure atomic layer epitaxy of ZnO using a chloride source”, *Chem. Mater.* **13** (2001) 1952.
- [5] W.C. Hou, B.W. Lin, L. Chang, T.S. Lin, C.W. Lin, “Chemical vapor deposition of epitaxial zinc oxide thin films on gallium nitride/sapphire substrates”, *phys. stat. sol. (c)* **1** (2004) 856.
- [6] S.K. Hong, T. Hanada, H.J. Ko, Y. Chen, T. Yao, D. Imai, K. Araki, M. Shinohara, K. Saitoh, M. Terauchi, “Control of crystal polarity in a wurtzite crystal: ZnO films grown by plasma-assisted molecular-beam epitaxy on GaN”, *Phys. Rev. B* **65** (2002) 115331.
- [7] M. Abouzaid, P. Tailpied, P. Ruterana, C. Liu, B. Xiao, S.-J. Cho, Y.-T. Moon, H. Morkoç, “A TEM study of ZnO layers deposited by MBE and RF magnetron”, *Superlattices and Microstructures* **39** (2006) 387.
- [8] Ivan V. Maekov, *Crystal growth for beginners: Fundamentals of Nucleation, Crystal Growth and Epitaxy*, 2nd Edition, World Scientific, Singapore, 2003.

- [9] F. Vigué, P. Vennéguès, S. Vézian, M. Laügt, J.-P. Faurie, “Defect characterization in ZnO layers grown by plasma-enhanced molecular-beam epitaxy on (0001) sapphire substrates”, *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) 194.
- [10] A. Setiawan, Z. Vashaei, M.W. Cho, T. Yao, H. Kato, M. Sano, K. Miyamoto, I. Yonenaga, H.J. Ko, “Characteristics of dislocations in ZnO layers grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy under different Zn/O flux ratios”, *J. Appl. Phys.* **96** (2004) 3763-3768.
- [11] S.-H. Lim, J. Washburn, Z.L.-Weber, D. Shindo, “Transmission electron microscopy of threading dislocations in ZnO films grown on sapphire”, *J. Vac. Sci. Technol. A* **19**(5) (2001) 2601-2603.
- [12] M. W. Cho, A. Setiawan, H.-J. Ko, S.-K. Hong, T. Yao, “ZnO epitaxial layers grown on c-sapphire substrate with MgO buffer by plasma-assisted molecular beam epitaxy (P-MBE)”, *Semicond. Sci. Technol.* **20** (2005) S13-S21.
- [13] V. Ramachandran, R.-M. Feenstra, W.-L. Samey, L. Salamancariba, J.-E. Northrup, L.-T. Romano, D.-W. Greve, “Inversion of wurtzite GaN(0001) by exposure to magnesium”, *Appl. Phys. Lett.* **75** (1999) 808-810.
- [14] T. Suzuki, H.-J. Ko, A. Setiawan, J.-J. Kim, K. Saitoh, M. Terauchi, T. Yao, “Polarity control of GaN epilayers grown on ZnO templates”, *Mater. Sci. in Semicond. Processing* **6** (2003) 519-521.
- [15] <http://emaps.mrl.uiuc.edu/emaps.asp>
- [16] H.-J. Ko, Y. Chen, S.-K. Hong, T. Yao, “MBE growth of high-quality ZnO films on epi-GaN”, *J. Crystal Growth* **209** (2000) 816-821.
- [17] Jiangnan Dai, Hechu Liu, Wenqing Fang, Li Wang, Yong Pu, Yufeng

- Chen, Fengyi Jiang, “Atmospheric pressure MOCVD growth of high-quality ZnO films on GaN/Al₂O₃ templates”, *J. Crystal Growth* **283** (2005) 93.
- [18] Y. Chen, H.-J. Ko, S.-K. Hong, and T. Yao, “Layer-by-layer growth of ZnO epilayer on Al₂O₃(0001) by using a MgO buffer layer”, *Appl. Phys. Lett.* **76** (2000) 559-561.
- [19] A. Teke, Ü. Özgür, S. Dogan, X. Gu, and H. Morkoç, “Excitonic fine structure and recombination dynamics in single-crystalline ZnO”, *Phys. Rev. B* **70** (2004) 195207.
- [20] V. M. Bermudez, J. P. Long, “Chemisorption of H₂O on GaN(0001)”, *Surf. Sci.* **450** (2000) 98.
- [21] S. W. King, J. P. Barnak, M. D. Bremser, K. M. Tracy, C. Ronning, R. F. Davis, R. J. Nemanich, “Cleaning of AlN and GaN surfaces”, *J. Appl. Phys.* **84** (1998) 5248.
- [22] V. Lujala, J. Skarp, M. Tammenmaa, T. Suntola, “Atomic layer epitaxy growth of doped zinc oxide thin films from organometals”, *Appl. Surf. Sci.* **82/83** (1994) 34.
- [23] J. Lim, K. Shin, H. Kim, C. Lee, “Enhancement of ZnO nucleation in ZnO epitaxy by atomic layer epitaxy”, *Thin Solid Films* **475** (2005) 256.
- [24] H. M. Ng, D. Doppalapudi, T. D. Moustakas, N. G. Weimann, L. F. Eastman, “The role of dislocation scattering in n-type GaN films”, *Appl. Phys. Lett.* **73** (1998) 821.
- [25] Nils G. Weimann, Lester F. Eastman, D. Doppalapudi, Hock M. Ng, Theodore D. Moustakas, “Scattering of electrons at threading dislocations in GaN”, *J. Appl. Phys.* **83** (1998) 3656.

[26] K. Miyamoto, M. Sano, H. Kato, T. Yao, “High-electron-mobility ZnO epilayers grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy”, *J. Crystal Growth* **265** (2004) 34.



第八章

結論

本論文研究使用 Y_2O_3 薄膜當作沉積氧化鋅在 Si 與 YSZ 基板上的緩衝層， Y_2O_3 薄膜使用 PLD 法成長，而氧化鋅薄膜分別使用 MOCVD 與 PLD 法成長，另外也使用 ALD 法在 epi-GaN/sapphire 基板上成長氧化鋅薄膜，以下就分為五個部分來總結本實驗的結論：

1. PLD Y_2O_3 薄膜於 Si 與 YSZ 基板

- (a) 比較在 Si(111)與 Si(100)上成長 Y_2O_3 ，在 Si(111)基板上能夠成長出品質較佳之<111>方向的 Y_2O_3 。
- (b) 在 Si 基板成長 Y_2O_3 之氧分壓趨向於高氧分壓，於基板溫度 800 °C、氧分壓 10^{-1} torr 的條件下成長出品質最佳的 Y_2O_3 。
- (c) 在 YSZ(111)基板方面，氧分壓條件也是趨向於高氧分壓情況。於基板溫度 850 °C、氧分壓 30 mtorr 的條件下成長出品質最佳的 Y_2O_3 ，薄膜(222)面 XRD rocking curve FWHM 值為 190 arcsec，薄

膜表面形貌平整、表面粗糙度(rms) 0.33 nm 接近 YSZ 空片之粗糙度。此 Y_2O_3 薄膜特性可以提供良好的緩衝層成長氧化鋅薄膜。

2. MOCVD 氧化鋅於 Y_2O_3/Si 基板

(a) 比較氧化鋅成長在 $Y_2O_3/Si(111)$ 與 $Y_2O_3/Si(100)$ 兩種基板上，經由 XRD 圖譜、PL 發光光譜、TEM 微結構分析得知，於 Y_2O_3/Si 基板上可以成長出品質較佳的氧化鋅薄膜，其原因在於在 $Si(111)$ 上可以得到品質較佳的 Y_2O_3 緩衝層薄膜。

(b) 經由 500 °C 不同成長時間的比較，可以瞭解氧化鋅薄膜成長於 Y_2O_3 上之成長模式。在成核階段成長模式偏向於 2D 方向成長之特性，薄膜形貌為扁平狀，隨著成長時間增加，成長階段偏向 3D 成長模式，薄膜形貌由扁平狀轉變為柱狀結構，可知為強烈的 c 軸方向成長。

(c) 在 Si 基板上成長 Y_2O_3 ，由於 Y_2O_3 與 Si 界面會產生非晶質 SiO_x 界面層影響 Y_2O_3 品質，由 TEM 分析可知氧化鋅薄膜之品質深受 Y_2O_3 緩衝層品質好壞所影響，因此改在 YSZ 基板上嘗試成長高品質 Y_2O_3 薄膜。

3. PLD 氧化鋅於 Y_2O_3/Si 基板

(a) PLD 法成長氧化鋅在 Y_2O_3/Si 基板上，於基板溫度 500 °C、氧分

壓 10^{-3} torr 的條件下成長出品質較佳的氧化鋅薄膜，氧分壓條件是趨向於低氧壓的情況，但是在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 10^{-2} torr 的情形卻能成長出表面最平整的氧化鋅薄膜，其表面粗糙度(rms)為 0.46 nm 。

- (b) 嘗試氧化鋅低脈衝次數(175 次~25 次)成長，發現可在脈衝次數 25 次的情況下得到在平整的 Y_2O_3 表面成長出均勻分佈的島狀氧化鋅晶粒，其成長密度為 2×10^9 個/ cm^2 ，尺寸約 50 nm 長、高 5 nm 島狀氧化鋅晶粒與 Y_2O_3 有特定成長方向關係，沿著 $\langle 110 \rangle$ 方向排列。

4. PLD 氧化鋅於 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ 基板

- (a) 使用兩階段成長氧化鋅可以品質較佳的薄膜，先在 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 成長 LT-nucleated 氧化鋅層，然後在 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 成長主要的 HT-氧化鋅層。
- (b) 兩階段成長氧化鋅薄膜，氧化鋅之(0002)面 XRD rocking curve FWHM 為 670 arcsec ，表面粗糙度為 0.92 nm ，薄膜內部差排密度約為 $2 \times 10^9\text{ cm}^{-2}$ ，而且差排種類多為刃差排形式。

5. ALD 氧化鋅於 GaN/sapphire 基板

- (a) 使用 ALD 法可在成長溫度 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 於 GaN/sapphire 上成長出磊晶氧化鋅薄膜。
- (b) 氧化鋅薄膜(0002)面 XRD rocking curve FWHM 為 324 arcsec ，薄

膜內部差排密度約為 $1.5-2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ，差排種類分佈為 50 % 為刃差排、20 % 為螺旋差排、30 % 為混合差排。

(c) 使用 ALD 法在 Ga 極性之 GaN 上成長出 Zn 極性之氧化鋅薄膜，氧化鋅薄膜之極性並沒有發生反轉(inversion)的現象。

6. MOCVD 與 PLD 法成長之氧化鋅與 Y_2O_3 界面均為非常平整而且無反應層出現，氧化鋅與 Y_2O_3 在成長溫度 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下並不會產生反應。而且氧化鋅與 GaN 界面也是呈現平整、無反應層之界面。

7. 氧化鋅與 Y_2O_3 之間具有磊晶關係： $\{0002\}_{\text{ZnO}} // \{222\}_{\text{Y}_2\text{O}_3}$ 、 $\{11\bar{2}0\}_{\text{ZnO}} // \{440\}_{\text{Y}_2\text{O}_3}$ 、 $\langle 01\bar{1}0 \rangle_{\text{ZnO}} // \langle 112 \rangle_{\text{Y}_2\text{O}_3}$ 與 $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle_{\text{ZnO}} // \langle 110 \rangle_{\text{Y}_2\text{O}_3}$ ；氧化鋅與 GaN 之間也具有磊晶關係：

$(0002)_{\text{ZnO}} // (0002)_{\text{GaN}}$ and $[2\bar{1}\bar{1}0]_{\text{ZnO}} // [2\bar{1}\bar{1}0]_{\text{GaN}}$ 。

附錄一

材料分析儀器介紹

1. X 光繞射儀 XRD

所使用 X 光繞射儀為 SEIMENS D5000 系統，靶材為 Cu 靶(Cu K α ，平均波長 $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$)，射源用 Ni 濾除 Cu K β 。XRD 為經常使用的晶體結構鑑定技術，試片製作簡單且為非破壞性分析技術。X 光的產生方法有兩種，一種為高能量電子撞擊靶材因而突然減速以 X 光型式放出能量；另一種為電子加速放出光子。前者又可分為兩種，特徵 X 連續 X 光。一般 XRD 使用的繞射源是屬於特徵 X 光，即入射電子將靶材原子之內層軌域電子激發後，外層電子回填至內層軌域，電子從不同能階軌域的轉換而放出具有一定波長的 X 光，不同原子、不同軌域的組合所放出的能量皆不同。連續 X 光是因為入射電子急遽停止所放出的能量，不涉及能轉換因此不具有固定的波長，其中最短波長取決於撞擊電子的最高能量。基本的繞射原理即為布拉格定律

(Bragg's law)，使用具有固定波長的 X 光照射試片，當某些晶面與入射光夾 θ 角滿足布拉格繞射時，即 $2d\sin\theta = n\lambda$ ，此時入射光會被此晶面繞射。各種化合物或元素的結晶都會有獨特的 X 光繞射光譜，可以藉由 JCPDS 資料庫搜尋之數據與所量測得到之數據逐一比對。

2. 高解析 X 光繞射儀 HRXRD

本實驗所使用的機台為國立交通大學奈米科技中心 Bede D1，HRXRD(High-Resolution X-ray Diffractometer)如圖 1，使用 $\text{CuK}\alpha_1$ 為 X 光射源波長為 1.54056 \AA ，光學系統包含 Soller slit、graphite monochromator、double crystal，光源的分散角為 12 arcsec ，利用三軸分析儀能得到最小 rocking curve 的解析度 5 arcsec ，另外還有三個可抽插的直立式 Slit，開口大小有 4 個尺寸 0.5 mm 、 1 mm 、 2 mm 、 5 mm ，一般使用大小為 1 mm ，為求更好的解析度會採用 0.5 mm 。比對軟體 (fitting method) 有 5 種 Gaussian、Lorentzian、Pseudo-Voigt、Pearson VII、Split Pearson VII，比對軟體因原始資料曲線的不同而異，一般而言對稱性較高的曲線以 PS Voigt 能得到較好的比對結果，對稱較差的則以 Split Pearson VII 為佳。儀器分析功能相當多。

θ - 2θ 掃描，其峰值曲線由 Bede 內建的 Fitting 軟體比對，在其中找到比對結果最符合的曲線即誤差值最小的，如此可得到精確的 FWHM(Full Width at Half Maximum)，再由 Scherrer equation


$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B}$ 換算出c軸方向晶粒大小，其中t為晶粒大小， λ 為X-ray波長 (Cu K α_1 =1.5405 Å)，B為繞射峰半高寬大小單位為弧度， θ_B 為2 θ 繞射峰角度一半值。

ω 掃描或稱rocking curve，實驗用slit大小為1 mm，掃描step size :10-20 arcsec。於分析晶體的完美程度是相當普遍的技術，其圖形 FWHM變寬或變窄代表本質結構中的缺陷及殘存的應力。對 Hexagonal結構而言，(0002)面rocking curve(out-of-plane)的半高寬對於螺旋或混和差排較為敏感，操作方法為2 θ 角固定在(0002)面的繞射角轉動 ω 角，對於表面方向(0002)的試片而言為對稱性掃描(symmetric scan)。其他非C軸方向，掃描平面多為(10 $\bar{1}$ 2)、(10 $\bar{1}$ 3)與(10 $\bar{1}$ 5)，對FWHM所貢獻的為混和差排及刃差排含量，為非對稱性掃描(asymmetric scan)[1]。Hexagonal結構材料主要差排形式有三種，刃差排布格向量為 $1/3\langle 11\bar{2}0 \rangle$ ，螺旋差排布格向量為 $\langle 0001 \rangle$ ，混和差排布格向量為 $1/3\langle 11\bar{2}3 \rangle$ [2]。關於不同大小的slit，本實驗過程中觀察到對於具有多峰值試片的解析能力會不同，當slit為最小(0.5 mm)峰值的分離較明顯，隨著slit尺寸增大峰值越不能清楚分離。

Phi- scan，固定2 θ 角與 ω 角轉動phi角，圖形結果用來分析薄膜的晶體對稱性。

3. 光子激發光光譜 PL

所使用 PL 為交大光電所自行架設之設備如圖 2，使用 He-Cd 雷射($\lambda = 325 \text{ nm}$)為激發源，量測溫度在低溫 $10 \text{ }^\circ\text{K}$ ，光閘開口大小 $250 \text{ }\mu\text{m}$ ，解析度 0.2 nm 。操作條件為 $10 \text{ }^\circ\text{K}$ 下，波長範圍取 330nm 至 700 nm 。一般存在氧化鋅內的 PL 圖形主要有三個峰值，分別為 UV 近能帶發光峰值在 380 nm 附近，綠光峰值在 510 nm 附近，紅光峰值在 650 nm 附近。UV 發光強度與綠發光強度的比值可用來衡量存在氧化鋅內缺陷的含量，比值越高代表薄膜品質越好[3, 4]。 368.65 nm (3.36 eV)峰值為氧化鋅 D^0X (donor-bound exciton transition)訊號，塊材氧化鋅峰值 FWHM 為 3 meV 。 $3.2\text{-}3.349 \text{ eV}$ 區域的峰值為 DAP(donor-acceptor pair emissions)訊號。



光激發光分析可快速又可靠的得到材料中之能階結構以及載子躍遷行為，是一個有力又無破壞的分析技術。藉由分析光激發光資料，可以由光譜中的特徵可以得知材料的摻雜雜質種類、能隙大小、化合物中的組成成分，或是奈米材料中之奈米量子點的尺寸、載子傳輸路徑與生命週期等重要訊息，同時可以光激發光結果為材料結構、成分與品質的判斷依據。激發光(luminescence) 是物理系統由於過度熱輻射或白熱化後產生電磁輻射放射的一種現象。對於發光半導體而言，入射光子的能量等於或是超過能隙時，會激發價帶電子跨過能隙到達導帶，然後當半導體由激發狀態回復到基態時便會產生輻射放

射。吸收的現象同樣會發生在一個電子從中性的受子能階激發到更高的能態，亦可從價帶，遷至離子化的施子能階或是從離子化的受子能階躍遷至導帶。這些現象可以很有成效地反映出半導體中的能帶或是雜質的現象。發光過程典型包含三個步驟：(1) 激發，(2) 熱平衡，(3) 再復合。入射光產生的電子電洞對(electron-hole pairs)，經由熱平衡分布後會再結合然後產生光子。雜質與缺陷會在能隙之中形成各種能階，而其對應的能量會由輻射再復合過程產生放射或者是經由非輻射再復合過程產生吸收。當入射光(電磁輻射) 照射在試片上時，導致電子被升高至激發態，描繪如圖 3，所使用的激發光源為連續藍光氬鎘雷射(Helium-Cadmium laser)，其主要波長為 325 nm，無特殊極化方向的多模態雷射，雷射平均輸出功率為 30 mW，雷射光經由三面雷射反射鏡的反射後，以焦距為 5 公分的聚焦透鏡，正向聚焦到樣品上，經聚焦後的光點直徑約為 0.3 mm，樣品表面的功率密度可達 21 W/cm^2 ，樣品被激發出的螢光同樣藉著此聚焦透鏡收光，與光譜儀入光口前的另一個焦距為 15 公分的聚焦透鏡，形成共焦的光學路徑。為避免雷射被透鏡反射後的反射光直接入射到光譜儀中，並在光譜儀入光口處放置一濾鏡，將波長為 360 nm 以下的光全部濾除，而光譜儀的出光口處採用電荷耦合元件(charge-coupled device, CCD) 來當光偵測器[5]。

4. 掃描式電子顯微鏡 SEM

使用的機台為 JEOL JSM-6500F，為熱場發射。電子顯微鏡(Electron microscope, EM)，是指利用電磁場偏折、聚焦電子及電子與物質作用所產生的散射原理來研究物質結構。電子槍電壓 5-20 kV，主要是用來觀察物體表面形貌(Topography)，影像解析度最高可到 1.5 nm 且具有高景深(depth of field)。電子束打在試片上會產生二次電子、反射電子、吸收電子、陰極發光等，可以額外加裝偵測器做一些特殊的分析。SEM 主要是偵測二次電子，二次電子的數量會受表面的起伏而影響，因此偵測到的影像又稱二次電子影像(secondary electron image, SEI)。二次電子為試片遭受入射電子撞擊後所釋放出弱鍵結的電子，為低能量電子約 50 eV，只有在距離試片表面約 50-500 Å 深度範圍才能偵測到。

5. 原子力顯微鏡 AFM

本實驗所使用 AFM 機台為國家奈米實驗(NDL)之 Digital Instruments DI 5000，本實驗掃描模式為敲擊模式(Tapping mode)，探針材料為矽單晶(Silicon, 製造商 SPMTIPS)，電阻率 0.01-0.02 Ω -cm，共振頻率 204-497 kHz，力常數 10-13 N/m，針尖高度 10-15 μ m，針尖曲率小於 10 nm；懸臂為矩形，表面鍍金，反射率較未鍍金高 3 倍。表面粗糙度為方均根值(root mean square, RMS)。

AFM 屬於掃描探針顯微鏡(scanning probe microscopy, SPM)的一種，是指具有掃描機制與微細探針機制的顯微技術，藉由檢測微小的探針與試片表面交互作用之訊號，如穿隧電流、原子力、磁力、近磁場電磁波等，可用於表面形態觀察(3D)、表面原子結構排列觀察、表面改質、表面性質測定，對於絕緣體或導電材料皆適用。其解析度具有原子級的能力，可應用於多種材料表面的探測能在真空、氣體或液體中操作。儀器構造包含探針、偏移量偵測器、掃描器、回饋電路及電腦控制等五大部分。其掃描原理為探針針尖與試片的原子作用力，使懸臂樑產生細微的位移與彎曲，以此偵測表面結構形貌，以模式區分可以分成接觸式、非接觸式與敲擊模式等三種：1.接觸式(contact mode)，此模式其探針與試片的作用力為排斥力，而排斥對於距離非常敏感，因此較容易獲得原子級影像，但探針與試片非常接近，因此對於試片可能造成傷害。操作原理為探針與試片間的作用力，回饋的電流再傳送一個信號使得懸臂曲率保持在一定值，因此懸臂與探針之間的作用保持在一定值。掃描的 XY 位置資料傳回電腦，經過處理後呈現試片表面的形貌。作用力的計算可由虎克定律 $F = -kx$ ($x =$ 懸臂位移量， $k =$ 彈性係數)計算。2.非接觸式(no-contact mode)，此模式其作用力為凡德瓦力，由於凡德瓦力對距離較不敏感，一般環境下其解析度較差，但其對於試片的傷害最小，並且在真空下亦可以達到原

子級的解析度。操作原理為探針在試片表面上方以一定的震盪頻率去偵測與試片之間的作用力。此力回饋的電流值，經電腦計算後轉換成表面的形貌圖形。3.敲擊模式(tapping mode)，為非接觸式的改良版，探針與試片的距離加近，並且增大振幅，使探針振盪至做低點時接觸試片，由於試片表面的起伏使得振幅改變，懸臂的振盪頻率接近其共振頻率其振幅約在 20-100 nm，回饋控制的方式便能取得奈米級影像。本論文實驗 AFM 之操作模式採用敲擊模式。

6. 穿透式電子顯微鏡 TEM

TEM(transmission electron microscopy)，本實驗使用熱游離式 Philips TECNAI 20 及場發射式 JEOL TEM2010F，加速電壓均為 200 kV。TEM 係統可以分成四大部份：1.照明系統，2.成像電磁透鏡系統，3.試片室，4.影像訊號偵測記錄系統。其原理為電磁場偏折電子與聚焦電子，使高能量電子撞擊材料產生繞射和散射，以偵測繞射電子，主要是用來判定物質的結構，解析度極高，可以看到晶格 2 Å。一般而言，TEM 觀察影像的對比有三種，第一種為質量厚度對比 (mass-thickness contrast)，第二種為繞射對比(diffraction contrast)，第三種為相對比(phase contrast)。在觀察非晶質材料時，質量厚度對比將是非常重要的，在分析晶體材料時主要藉由繞射對比來成像。對於分析局部區域的晶體結構或缺陷，可以利用擇區繞射技術(selected area

diffraction, SAD)。

7. 高解析電子顯微鏡 HRTEM

HRTEM 在空間解析度可到達原子尺寸，主要分析材料之晶體結構及觀察晶格影像。傳統 TEM 的成像主要來自於電子繞射產生的繞射對比，其結果分析是依據單次或多次的電子繞射，考慮穿透電子束或繞射電子束與試片作用後其波函數的結果。而 HRTEM 的成像主要是由於穿透電子束與繞射電子束相互之間干涉(interference)的結果，成像原理為電子束之間的相位差，因此所產生的對比稱為相位對比。由於高解析影像的對比主要是來自於相對比，在螢光板上所呈現的影像倍率不夠，因此在螢光板上對比不易觀察，故一般 HRTEM 會外接一台與電腦相連的 CCD 顯示器將影像放大 10-20 倍，可以得到較高品質的影像，並可馬上由電腦直接分析處理。

8. 四點探針量測

本實驗所使用的四點探針(4-point probe)，四點探針是最常用來量測薄片電阻的工具，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(如圖4)，就可以計算出薄片電阻。一般而言，探針之間隔 $S_1 = S_2 = S_3 = 1 \text{ mm}$ ，假設在薄膜面積無限大之狀況下，若電流 I 加在 P_1 與 P_4 之間，則薄片電阻為 $R_s = 4.53 V/I$ ，此處的 V 為 P_2 與 P_3 之間的電壓；若電流加在 P_1 與 P_3 之間，則薄

片電阻 $R_s = 5.75 V/I$ ， V 為P2與P4 之間的電壓。通常先進的工具都會進行四次量測，以程式依序進行上述兩種量測組態，並改變每一種組態的電流方向來減少邊緣效應以得到更準確之數值。由於四點探針的量測會造成晶圓表面之缺陷，因此只能用來量測測試晶圓以進行製程發展、鑑定和控制。進行量測時必須要有足夠的力量使探針能穿透較薄之原生氧化層，使探針接觸到基片來進行量測。片電阻(Sheet Resistance)是傳導性材料之重要特性之一，尤其是導電薄膜。片電阻值會受到薄膜厚度、晶粒尺寸、合金比例與雜質濃度等因素影響，因此在製程過程中，常常會仔細的監控片電阻值，以建立片電阻與晶片良率之間的關係。薄片電阻為一定義之參數，一條導線之電阻可以表示成：



$R = \rho(L/A)$ 其中 R 代表電阻， ρ 為導體之電阻係數， L 為導線之長度，而 A 為該導線之截面積；若導線為一長方形之導線，寬度為 W ，厚度為 t ，長度為 L ，則電線的電阻可寫成：

$$R = (\rho L)/(Wt)$$

若為長寬相等的正方形薄片導線，即 $L=W$ ，則上列之等式可改寫成：

$$R = \rho / t$$

其中摻雜矽的電阻率 ρ 主要由摻雜物的濃度來決定，而厚度 t 主要由摻雜物的接面深度來決定，由得知的離子能量、離子的種類和基板材料就能估計接面的深度，因此量測片電阻可以獲得有摻雜物濃度之

資料。

9. 霍爾效應量測

在1879年，霍爾(Edwin H.Hall)利用一電流經過的導體在磁場下觀察載子行為而發現了霍爾效應。當電流通過一個有外加磁場下的材料時，材料內的載子會受到此外加磁場以及電流建立的橫向電壓影響而偏移，並且堆積在同時垂直電流入射與外加磁場的方向，形成一個偏壓，當累積載子越來越多的時候偏壓也隨之加大，直到載子受此偏壓的電力和外加磁場磁力相互抵銷時，稱此時的偏壓為霍爾電壓 V_H 。

電流 I 可表示為：


$$I = qAvv_x = qtdpv_x$$

(註：公式中 A 為垂直 I 的截面積、 v_x 為電洞載子向 x 方向移動速率、 p 是電洞的密度、 q 是電荷)

分析一電洞在均勻磁場 B 下的受力，會受到霍爾電壓所產生的電力及外加磁場的磁力影響，故所受淨力可表示成：

$$F = q(E + v \times B)$$

知 y 方向電場可表示成：

$$E_y = Bv_x = BI / qtdp$$

各可推知 y 方向的霍爾電壓 V_H ：

$$V_H = \int_0^w E_y dy = \int_0^w \frac{BI}{qwdp} dy = \frac{BI}{qdp}$$

(註:公式中B為外加磁場， E_y 為霍爾電壓建立的y方向電場，q為電荷量，p是電洞密度)

霍爾係數 R_H 定義:

$$R_H = \frac{V_H \cdot d}{B \cdot I} = \frac{1}{q \cdot p}$$

樣品的載子濃度(單位:個/立方公分):

故p-type載子濃度
$$p = \frac{1}{q \cdot R_H} = \frac{p_s}{d}$$

同理n-type載子濃度
$$n = -\frac{1}{q \cdot R_H} = \frac{n_s}{d}$$



(註:其中公式的 n_s 和 p_s 分別為片載子密度(sheet carrier density)。

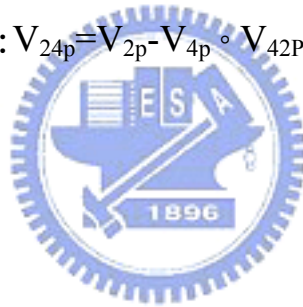
霍爾遷移率(Hall mobility) μ_H (單位:平方公分/伏特·秒)定義為:

$$\mu_H = \frac{|R_H|}{\rho} = |R_H| \sigma$$

故我們可以推導出p-type霍爾遷移率
$$\mu = \frac{1}{q \cdot p_s \cdot R_s}$$

同理n-type霍爾遷移率
$$\mu = \frac{1}{q \cdot n_s \cdot R_s}$$

在霍爾量測實驗中，我們使用四點探針方式的霍爾量測。先在試片上製作四個歐姆金屬接點，金屬接點材料為銦(In)。然後對待測樣品的四個歐姆接觸點以逆時針方向標示為1、2、3、4。電流定義為： $I_{進電流點出電流點}$ 。例： I_{13} 即表示電流由點1流進由點3流出的電流。 I_{31} 、 I_{42} 、 I_{24} 同理。外加磁場B 定義為：B為電磁鐵所提供之外加均勻磁場，強度差異最好不要超過3%，並且定義磁場沿+z方向射出為正(P)，沿-z方向射出為負(N)。電壓(霍爾電壓 V_H)定義為：兩點歐姆接觸點間在一外加磁場下所測得電壓值，當外加磁場為正，則下標多個P；若磁場為負，則下標多個N。例如： $V_{24p} = V_{2p} - V_{4p}$ 、 V_{42p} 、 V_{13p} 、 V_{31p} 、 V_{24n} 、 V_{42n} 、 V_{13n} 、 V_{31n} 同理。



附錄二

TEM 試片製作方法與流程

TEM 試片採橫截面式(cross-section)製作，方法概述如下，如圖 5 [6]所示：1. 以鑽石筆將試片切成約 2 mm × 5 mm 之大小。2. 採用三明治的夾法，利用樹脂接著劑(G1 epoxy)在試片的正、反面各別貼上兩片相同大小的 Si 試片作為墊片，其目的在保護及平衡中間的試片，以避免在研磨時因磨耗速率太快造成欲觀察的部分脫落。以燕尾夾將對貼後的試片小心夾緊後，放置在加熱盤(hot plate)上加熱約二小時使接著劑能完全固化。3. 待接著劑完全硬化凝固後，將切好的試片置於加熱盤上與載玻片以熱熔膠黏合，黏合面須均勻加壓使膠膜愈薄愈好，待冷卻後使用同心圓柱輔助夾具，依次以 240、400、600、800、1200、2500、4000 號的碳化矽砂紙逐次研磨以及依次使用 3 μm、1 μm、0.5 μm 的鑽石砂紙拋光至鏡面。接著試片再換另一面，以熱熔膠黏至可調整傾斜角度的研磨輔具，依次使用 30 μm、15 μm、6 μm、3 μm、1 μm、0.5 μm 鑽石砂紙研磨至試片厚度約 20 μm 以下，直至

可透紅光後拋光至鏡面。4. 使用外徑為 3 mm，內徑為 2 mm x 1 mm 的銅環用 AB 膠黏著於已磨薄之試片上，銅環之中空部分必須圈住欲觀察之試片界面處，等待約一、二個小時 AB 膠乾後，再將超出銅環邊緣的試片切除。接下來將試片浸於丙酮中溶去熱熔膠，讓試片與載玻片分離。5. 最後以離子減薄機(Gatan Precision Ion Polishing System 691; PIPS)將試片修薄，使用 double 模式，一開始先粗修(高角度 6°、低轉速 3 rpm、高能量 4.5 KeV)，然後再細修(低角度 3~3.5°、高轉速 4 rpm、低能量 3 KeV)。當修薄至試片周圍產生薄區已足使電子束穿透，則試片便可放入 TEM 進行觀察。



附錄三

氧化鋅與 GaN 薄膜極性分析方法

對於 HCP 結構之 c 面氧化鋅與 GaN 的極性鑑定，有許多的方法可以使用，其中 Convergent beam electron diffraction(CBED)是一種很有用的方法，而且可以同時鑑定在 ZnO/GaN/sapphire 結構中氧化鋅與 GaN 層的極性，因此在本實驗中選擇 CBED 法來確定兩者的極性。

一、擷取氧化鋅與 GaN 層的實驗 CBED 圖譜：

1. 首先，將製作完成的 TEM 試片放入 TEM 觀察，將 zone 軸傾轉至 $[11\bar{2}0]$ 的情況，然後將 C2 光圈尺寸調整至最小，最後將電子束聚至最小於欲量測的薄膜上(選取的區域盡量避開有差排存在的區域，以免差排干擾圖譜的特徵)，模式由影像模式轉變成繞射模式，即可得到 CBED 圖譜。
2. 選取適當的底片曝光時間，使得取得影像內的特徵明顯，最後拍照擷取影像。
3. 得到的 CBED 圖譜與薄膜影像作比對，確定圖譜 disk 內的特徵與

薄膜成長方向的方位關係(註一)，以便後續與模擬的 CBED 圖譜作比對的工作。

二、使用模擬軟體取得模擬 CBED 圖譜：

模擬的圖譜主要是由藉由 Web Electron Microscopy Applications Software (WebEMAPS)網站模擬所得到的[7]，氧化鋅薄膜模擬的厚度從 30 nm 至 245 nm，GaN 薄膜模擬的厚度從 50 nm 至 270 nm。在模擬的過程中，發現每增加固定的厚度，圖譜 disk 內的特徵會重複性的出現，推測此厚度的值與電子在材料內的消散距離(ζ_g)有關。在模擬厚度的間隔是取每 5 nm 為一個 step，然後模擬的圖譜與實驗量測圖譜接近的厚度附近，則是取每 1 nm 為一個 step，以便增加厚度判斷的準確性。以下簡述 CBED 圖譜模擬的情況與圖譜比對的過程。

氧化鋅與 GaN CBED 圖譜模擬過程

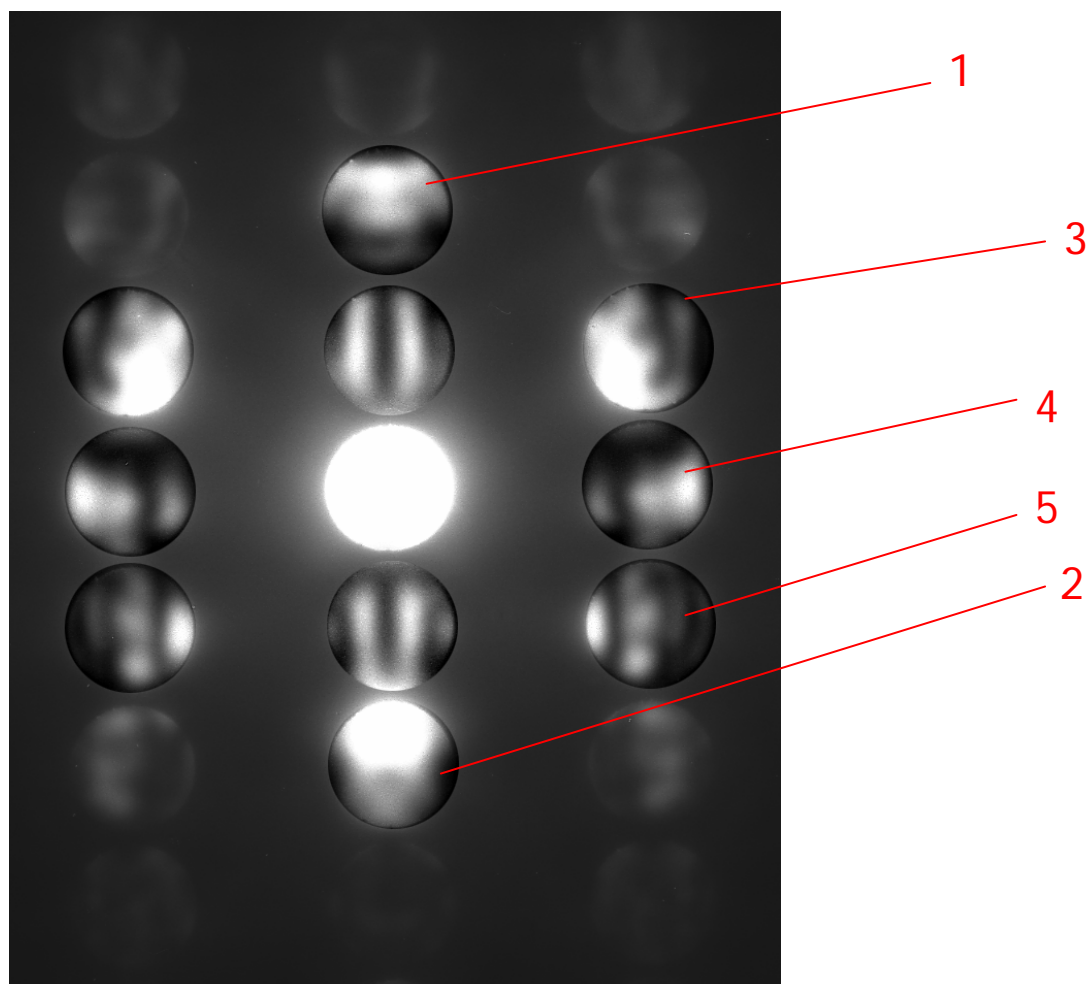
1. 首先，建立氧化鋅與 GaN 材料的晶體結構資料，包含 lattice constant、crystal system、space group 與 atom positions 等參數，如圖 6 所示。
2. 接下來將設定完成的晶體結構資料載入至模擬的網頁中，設定相關的模擬參數，包含電子加速電壓、zone 軸、disk 尺寸大小、模擬取樣次數與厚度等參數，即可進行 CBED 圖譜的模擬。

模擬 CBED 圖譜與實際量測 CBED 圖譜比對

1. GaN 層：模擬的厚度為 50~270 nm

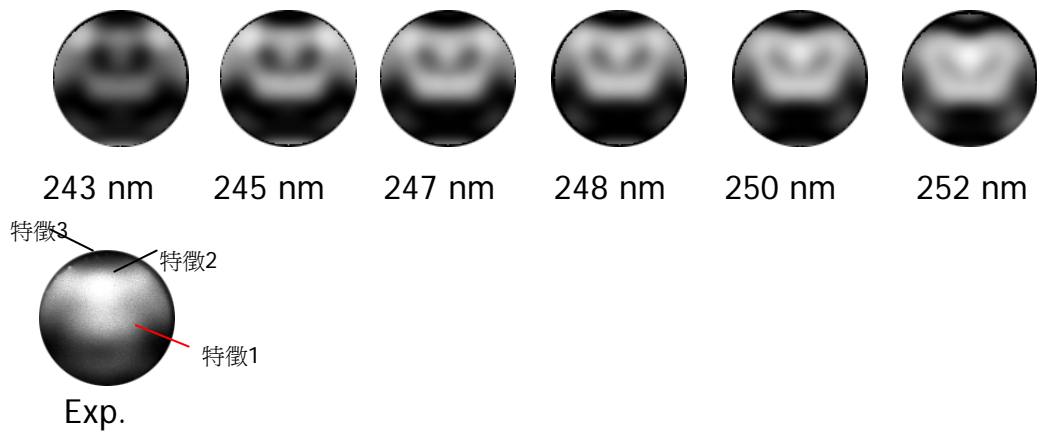
在此討論的重點在於模擬圖譜特徵接近量測圖譜特徵時厚度的比對過程，在其他的厚度圖譜的比對僅稍作提及。

模擬的厚度在 243 nm~252 nm 之間，模擬圖譜的特徵與實際量測圖譜的特徵相似，因此將圖譜內個別 disk 作詳細的比對。



GaN 層實際量測的 CBED 圖譜

Disk 1 特徵的比對

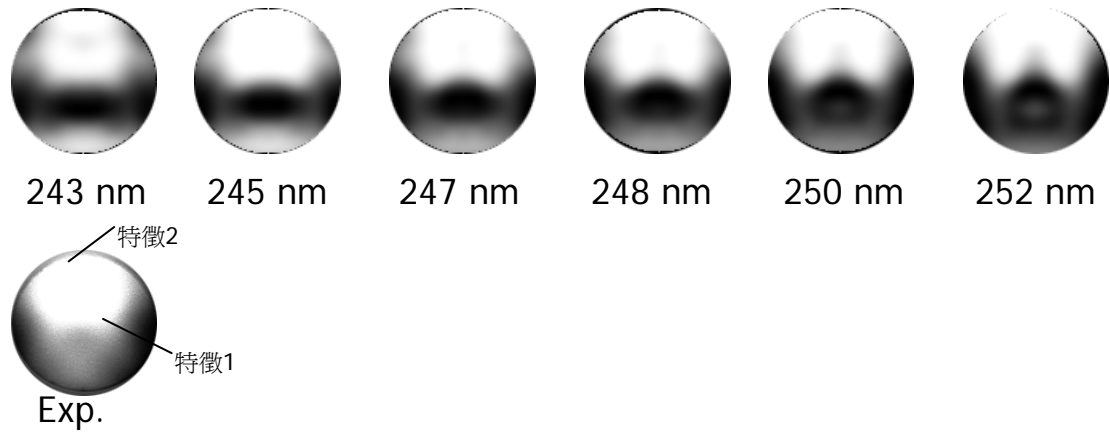


以特徵 1 來說，形狀與黑色條紋的分佈上在 247 nm 以上的厚度比較接近實驗的影像。

以特徵 2 來說，其亮度比較亮，以亮區的亮度與分佈位置來說，比較接近 250 nm 以上的厚度。

以特徵 3 來說，以黑色線條的形狀與位置，比較符合厚度 248 nm 以下的影像。

Disk 2 特徵的比對

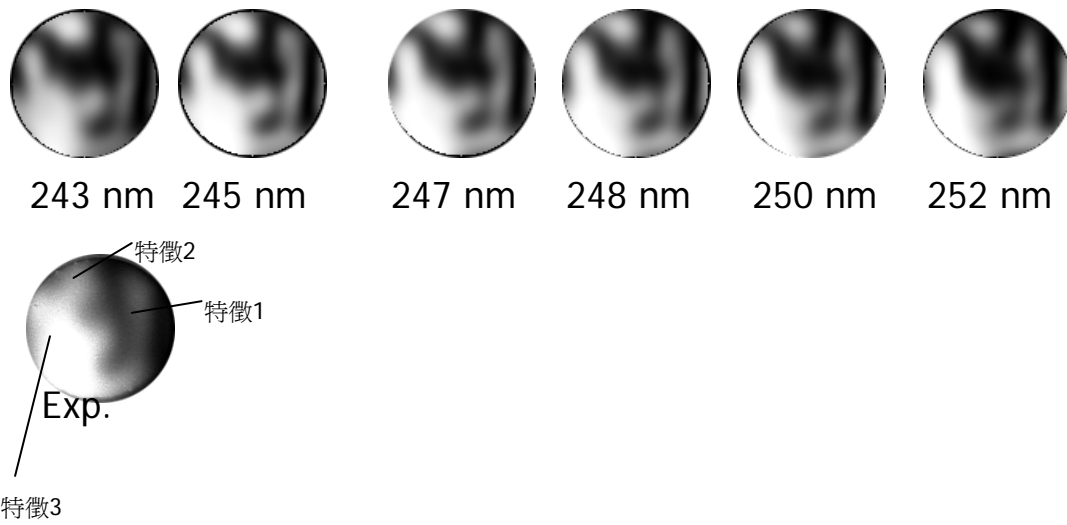


以特徵 1 來說，以條紋的形狀與位置，與厚度 245~248 nm 的影像相類似。

以特徵 2 來說，亮區的位置大小與亮度，與厚度 245~248 nm 的影像相類似。



Disk 3 特徵的比對

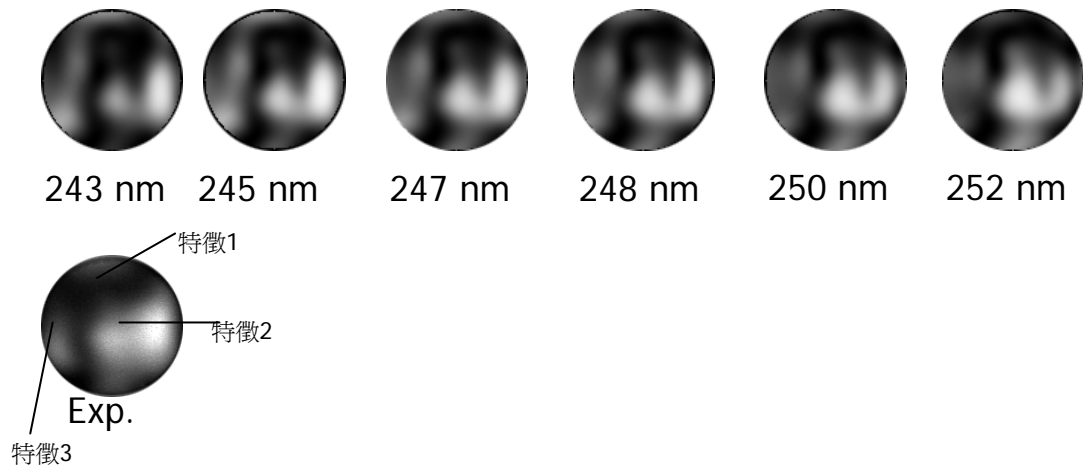


以特徵 1 來說，黑色條紋貼緊於圓弧上，厚度 247nm 以下的特徵比較接近實驗的影像。

以特徵 2 來說，亮度較低而且亮區範圍較小，厚度 247 nm 以上的特徵比較接近實驗的影像。

以特徵 3 來說，其特徵厚度在 245~248 nm 之間的影像比較接近實驗的影像。

Disk 4 特徵的比對

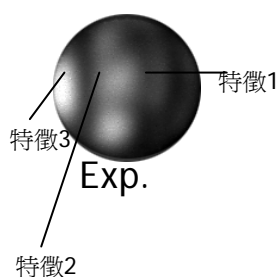
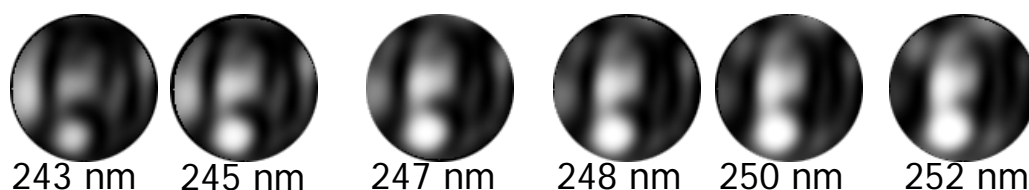


以特徵 1 來說，以特徵的位置與形狀，與 247 nm 厚度以上的影像比較符合。

以特徵 2 來說，以亮區的大小與亮度，與厚度 245~247 nm 的影像相類似。

以特徵 3 來說，其特徵形狀與亮度，與厚度 247~250 nm 的影像相近。

Disk 5 特徵的比對



以特徵 1 來說，幾乎為黑色的對比在圓弧上的周圍，此特徵與厚度為 248~252 nm 的特徵相類似。

以特徵 2 來說，與厚度 243~247 nm 之特徵較為接近。

以特徵 3 來說，其形狀與位置，大略與厚度 243~245 nm 較為接近。

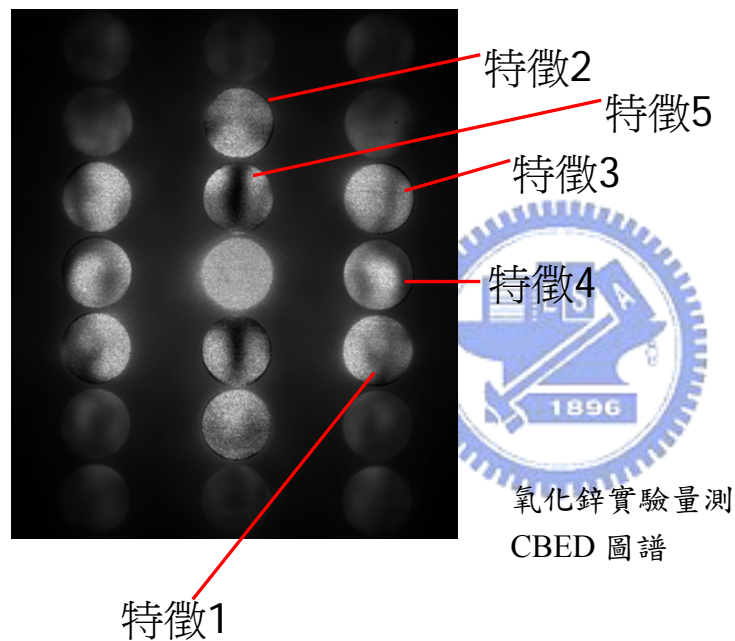
結論：

由以上五個 disk 內的特徵作一系列的比對發現，在厚度 245 nm~249 nm 之間特徵較為相近，因此接下來使用同樣的比對方法，再進行比對，經過比對得到厚度 **246 nm** 的模擬 CBED 圖譜最為接近量測的 CBED 圖譜。

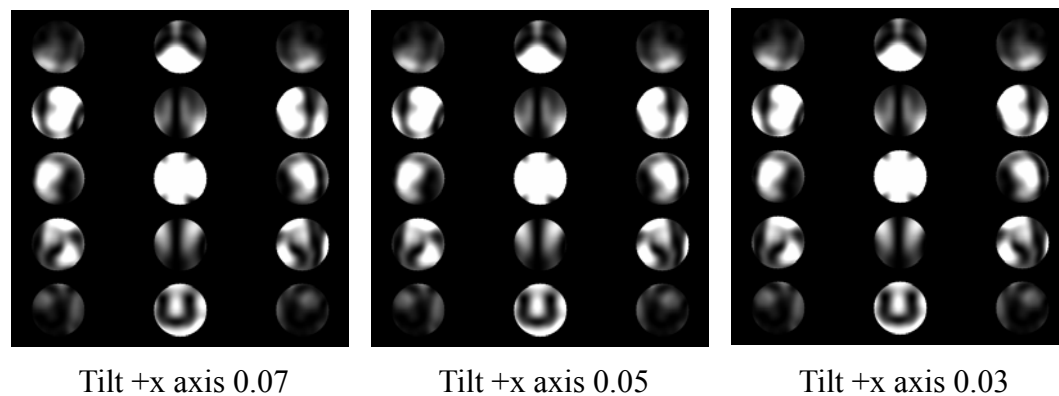
2. 氧化鋅層：模擬的厚度為 30~245 nm

模擬的厚度在 212 nm~215 nm 之間，模擬圖譜的特徵與實際量測圖譜的特徵相似，因此也將圖譜內個別 disk 作詳細的比對。

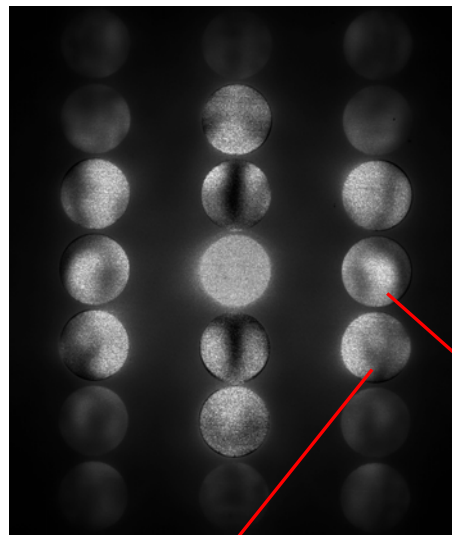
因為在之前擷取氧化鋅層 CBED 圖譜時，zone 軸沒有很準確的在正軸上，特徵的線條往某個方向偏移，所以在設定模擬條件時，考慮使用 tilt 的參數設定。



厚度為 212 nm，不同之 x tilt CBED 圖譜



首先 以特徵 5 disk 中黑色條紋偏離中心的位置來判斷 tilt 角度的大小，可以先把 tilt 0.07 的去掉，再來經由黑色條紋位置的比對，tilt 0.03 的 pattern 較為符合，接著著重 tilt 0.03 圖譜的分析。

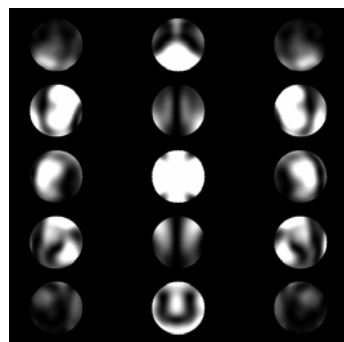


特徵1

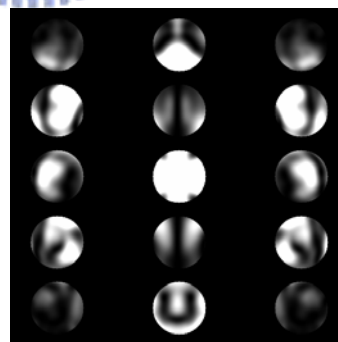
特徵2



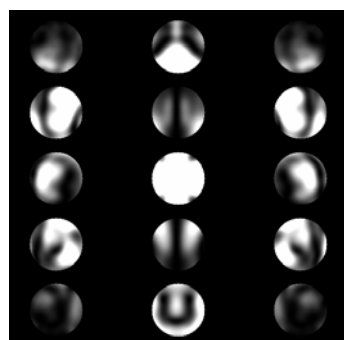
Tilt +x axis 0.03



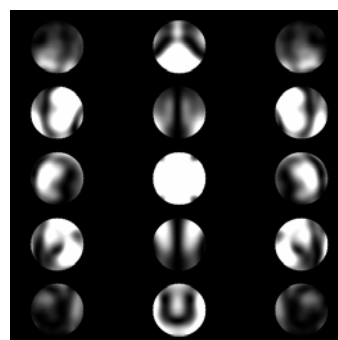
212 nm



213 nm



214 nm



215 nm

以特徵 1 之 disk 兩條黑色條紋連接的狀況 212、213 nm 厚度可以去
除，單以特徵 1、2 來說 215 nm 厚度為最接近。

結論：

經由以上的分析比對之後，確定厚度為 **215 nm**、**tilt +x axis 0.03** 之氧
化鋅 CBED 模擬圖譜與實驗量測的 CBED 圖譜最為接近。

(註一) 如何確定圖譜 disk 內的特徵與薄膜成長方向的方位關係：

因為 CBED 實驗是使用 Philips TECNAI 20 機型，因此 B.F. 影像
與繞射圖譜之間具有一個旋轉角度的差異，因此我們要先定義影像與
繞射圖譜到底要校正多少角度才能讓影像與繞射圖譜符合彼此的方
向關係，因此我們使用氧化鋁晶體的標準試片，在 TEM 中拍攝其不
同倍率 B.F. 影像及其對應之繞射圖譜進行校正的工作。經過比對影像
與繞射圖譜之後，確定將 B.F. 影像固定不動，然後再將繞射圖譜順時
針旋轉 **90 度**，即可得到影像與繞射圖譜的正確方位關係。不過在將
影像與繞射圖譜的底片掃瞄成電子檔的時候要注意把兩者的底片同
時掃成正面或者是反面的方向。

附錄四

交大電物所與中科院電子所 PLD 系統

交大電物所 PLD 鍍膜系統

不鏽鋼材質腔體，配置一個機械幫浦和一個渦輪分子幫浦，腔體真空度最好可以抽至 10^{-6} torr 範圍，在基板溫度 800°C 的情形下，真空度會下降至 10^{-5} torr 範圍。試片加熱的部分是採用鹵素燈加熱基板，最高溫度可加熱至 850°C 左右。基板可放置 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 大小的晶片，在雷射光源部分是使用 KrF(248 nm)雷射源，在鍍膜時雷射能量控制在 350~400 mJ 的範圍。靶材選用 1 吋的氧化鋅與 Y_2O_3 陶瓷靶，靶材與基板之間的距離固定為 5 cm。氧的來源是使用超高純度的氧氣，氧氣分壓的控制是使用手動方式控制閥門來達成控壓。

中科院電子所 PLD 鍍膜系統

不鏽鋼材質腔體，腔體是商業型高真空腔體，配置一個機械幫浦和兩個渦輪分子幫浦，其中一個較大的渦輪分子幫浦是抽主腔體的真

空，另一個是抽試片交換室的真空，主腔體真空最高可抽至 10^{-8} torr，在基板溫度 $850\sim 900^{\circ}\text{C}$ 的情形下，真空度會下降至 10^{-7} torr 範圍。試片加熱的部分是使用碳化矽(SiC)加熱板加熱基板，最高溫度可加熱至 1000°C ，基板可放入一片 2 吋的晶片，亦可放入最多五片 $1 \times 1\text{cm}^2$ 大小的基板。在雷射光源的部分亦是使用 KrF(248 nm)雷射源，在鍍膜時雷射能量控制在 $480\sim 550$ mJ 的範圍。靶材選用 2 吋的氧化鋅與 Y_2O_3 陶瓷靶，靶材與基板之間的距離固定為 14.25 cm。氧的來源是使用超高純度的氧氣與氧電漿，使用機台自行控制閥門來控制氧氣分壓。



兩個 PLD 鍍膜系統之比較

相同之處：

兩者皆是使用 KrF(248 nm)的雷射源。

不同之處：

1. 真空度: 兩者不同之處在於真空度相差 10^2 torr，在高溫下真空度較差會影響試片表面。
2. 試片加熱: 中科院 PLD 系統是使用碳化矽加熱所以加熱比較均勻，電物所 PLD 系統是使用鹵素燈加熱,所以加熱面積較小而且比較不均勻。

3. 雷射能量: 中科院 PLD 系統使用較高的雷射能量,但是能量相差不大,不過這要考慮到雷射光點在靶材上的單位面積能量兩者是否有差異。
4. 靶材與基板間距大小: 中科院與電物所 PLD 系統分別為 14.25 與 5cm,靶間距長代表薄膜沉積速率慢,分子團在試片表面有較多的時間進行排列,沉積出來的薄膜品質較佳。
5. 腔體污染情況: 中科院 PLD 系統使用量較少而且單純,所以污染的情況不嚴重;而電物所 PLD 系統使用量大而且使用情況較複雜,所以交叉污染嚴重情況影響薄膜成長品質。



靶材使用情況:

電物所 PLD 系統

1. 靶材每次實驗結束之後從腔體取出,放至防潮箱保存,所以靶材會受到水氣影響,導致靶材品質受到影響。
2. 因為在電物所 PLD 系統的雷射光源照射至靶材上是集中一點作用,導致使用幾次之後靶材表面會產生大約 0.5 公分深度的黑色凹痕,所以經過幾次實驗之後需使用水砂紙研磨表面,去除表面凹痕,然後再用氮氣把表面吹乾淨,放入實驗腔體內進行預打,去除表面不乾淨物質,所以此種狀況下靶材表面的狀況不容易維持的良好。

中科院電子所 PLD 系統

1. 靶材一直放置在真空腔體內，不易受大氣中水氣的影響，因此靶材品質可以得到很好的控制。
2. 雷射光源並不是照射在靶材固定一點上，所以靶材表面並不會造成很深的凹痕，因此靶材表面品質可以受到有效的控制，而且在每次在鍍膜之前會做靶材預打的動作，確保靶材表面的品質。

由於電物所的 PLD 腔體是大家所共用之腔體，所以會有交叉污染的問題存在，在 Si 基板上製作 Y_2O_3 的初期，腔體使用量較少所以腔體污染比較少，所以製作 Y_2O_3 薄膜的品質與表面粗糙度情況較為良好，因此在使用 MOCVD 沉積氧化鋅時所使用的 Y_2O_3/Si 基板品質是在初期所製作的，所以讓後續成長的氧化鋅的情況也比較良好，而在使用 PLD 沉積氧化鋅時是在後期，腔體使用量較大而且複雜所以腔體交叉污染比較嚴重，此情況可能導致此時期製作的 Y_2O_3 品質較為不理想，表面情況比較粗糙，以致後續氧化鋅成核成長的狀態較為不理想，與初期相比氧化鋅成核與成長的情況差異較大，因此從這裡可以大略推測初期與後期成長氧化鋅與 Y_2O_3 品質有所差異的原因是可能腔體交叉污染所造成。而中科院電子所的 PLD 腔體使用情況比較單純，所以腔體較無污染的問題存在。

參考文獻

- [1] Q. Zhu, A. Botchkarev, W. Kim, Ö. Aktas, A. Salvador, B. Sverdlov, H. Morkoç, S.-C. Y. Tsen, David J. Smith, “Structural properties of GaN films grown on sapphire by molecular beam epitaxy”, Appl. Phys. Lett. **68** (1996) 1141.
- [2] F. Vigué, P. Vennéguès, S. Vézian, M. Laügt, J.-P. Faurie, “Defect characterization in ZnO layers grown by plasma-enhanced molecular-beam epitaxy on (0001) sapphire substrates”, Appl. Phys. Lett. **79** (2001) 194.
- [3] G. Du, J. Wang, X. Wang, X. Jiang, S. Yang, Y. Ma, W. Yan, D. Gao, X. Liu, H. Cao, J. Xu, R. P. H. Chang, “Influence of annealing on ZnO thin film grown by plasma-assisted MOCVD”, Vacuum, **69** (2003) 473.
- [4] S. Bethke, H. Pan, B. W. Wessels, “Luminescence of heteroepitaxial zinc oxide”, Appl. Phys. Lett., **52** (1987) 138.
- [5] 謝嘉民, ”光激發螢光量測的原理、架構及應用”, 奈米通訊, 12, 28, 2005.
- [6] 吳佳玲, ”一維化鋅奈米結構成長過程之研究”, 國立交通大學材料科學與工程學系碩士論文, 2004.
- [7] <http://emaps.mrl.uiuc.edu/emaps.asp>

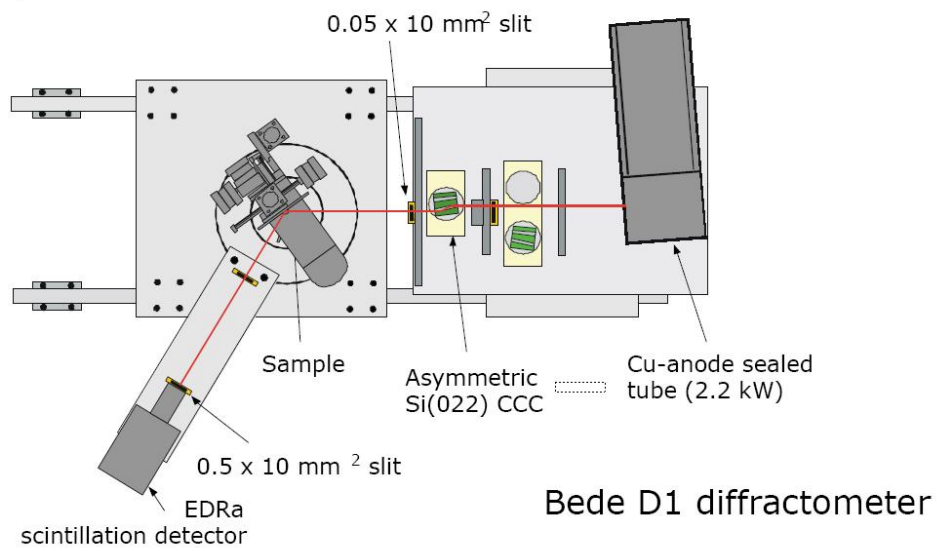


圖 1 Bede D1 高解析度繞射儀架構圖。

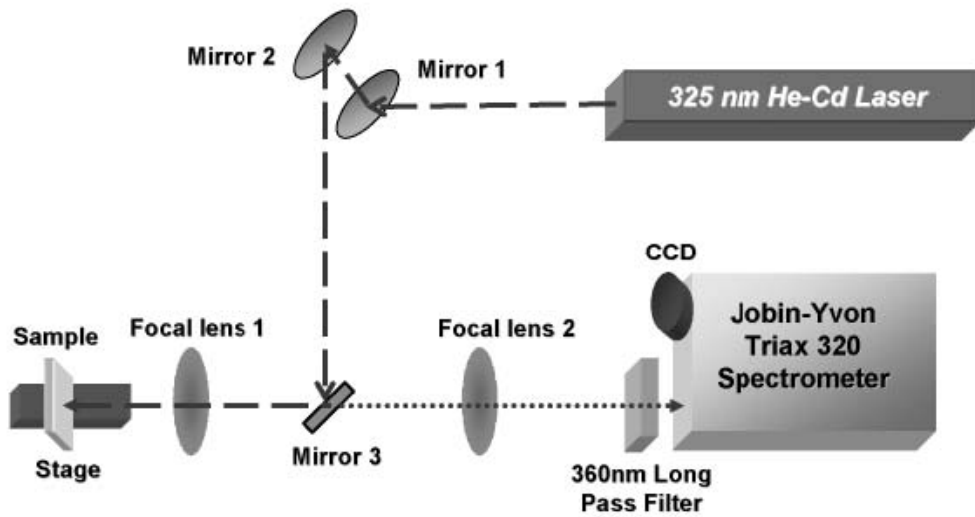


圖 2 PL 架構示意圖[5]。

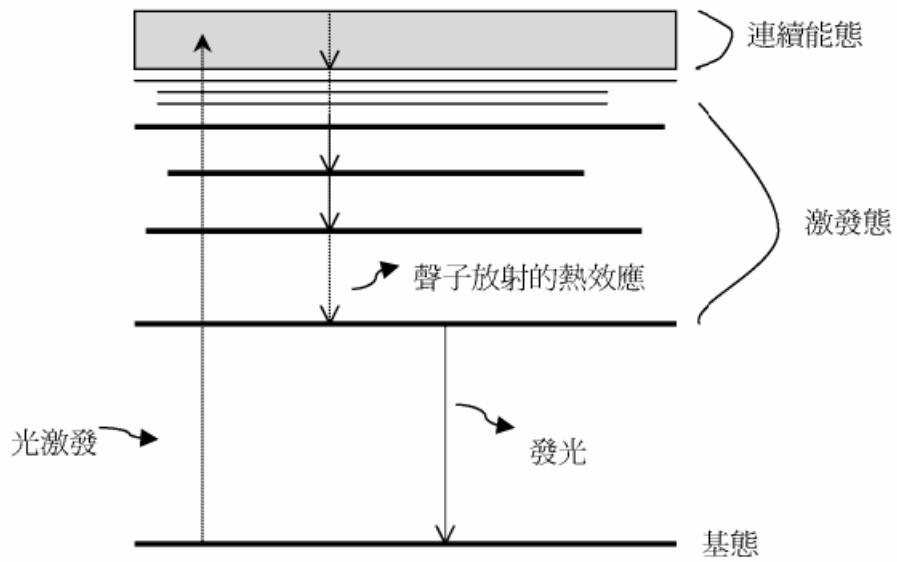


圖 3 材料發光能帶圖[5]。

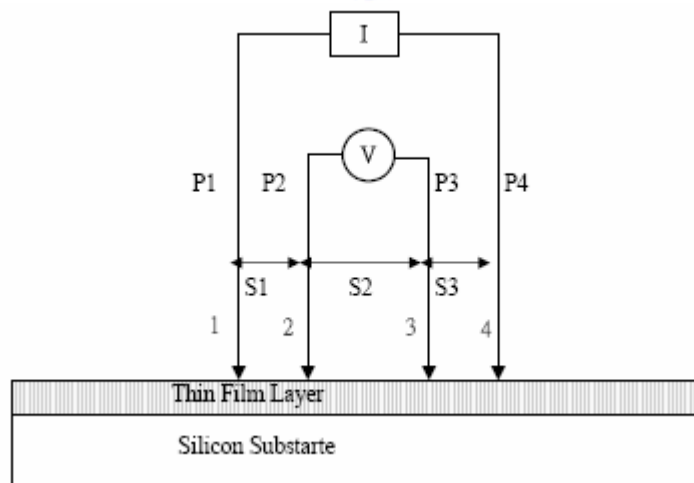


圖 4 四點探針原理圖。

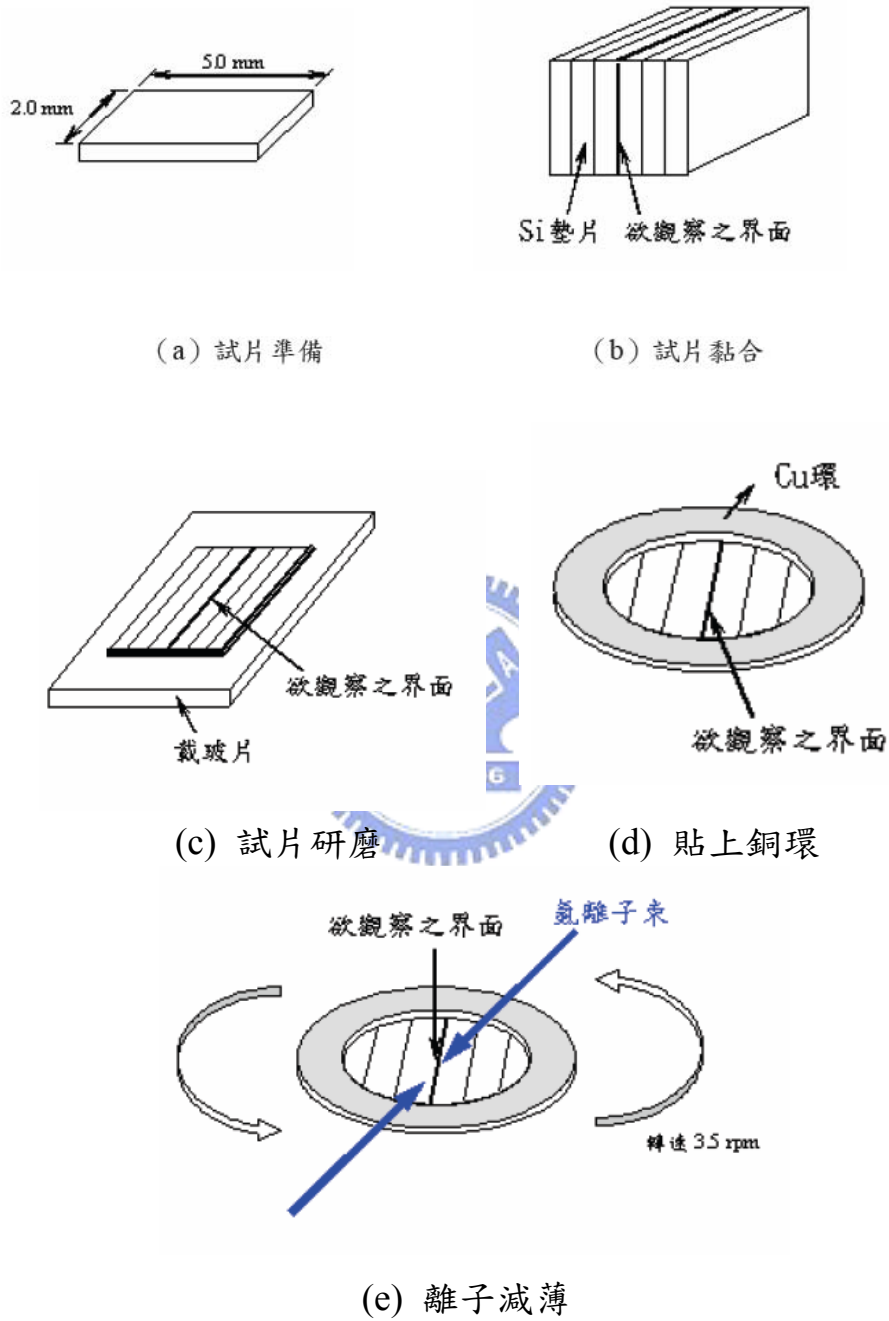


圖 5 橫截面(cross-section)TEM 試片製備方法[6]。

(a)

Crystals Diffraction Image Utilities Help Home	
WebEMAPS EDIT Crystal:	
Crystal Name:(filename)	GaN revised
Allow Future Edits:	<input type="checkbox"/> Lock File (edits can always be saved with new filename) <i>This feature should not be used until structure is correct. Especially useful for verifying/correcting CIF file imports (See HBLP ->CIF import for more info).</i>
Description:	GaN-Hexagonal
Select Crystal System:	Hexagonal
Select Space Group:	P63mc (186-1)
Input Unit Cell Lattice Parameters (Angstroms/degrees):	
a: 3.1893	b: 3.1893 c: 5.185
alpha: 90	beta: 90 gamma: 120
Input atom Positions (equivalent positions generated automatically):	
Atom Positions: (Note: for CIF file imports, anisotropic temperature data, b_j may also be encoded as D-W)	
1: EL:Ga, x:0.3333333, y:0.6666667, z:0.0, D-W:0.30, occ:1.0 2: EL:N, x:0.3333333, y:0.6666667, z:0.377, D-W:0.50, occ:1.0	
Warning: Editing of Atom Position data may be performed but carefully preserve the format!!!	
Save Cancel Reset Data	

(b)

Crystals Diffraction Image Utilities Help Home	
WebEMAPS EDIT Crystal:	
Crystal Name:(filename)	ZnO 3249
Allow Future Edits:	<input type="checkbox"/> Lock File (edits can always be saved with new filename) <i>This feature should not be used until structure is correct. Especially useful for verifying/correcting CIF file imports (See HBLP ->CIF import for more info).</i>
Description:	Zinc Oxide-Hexagonal
Select Crystal System:	Hexagonal
Select Space Group:	P63mc (186-1)
Input Unit Cell Lattice Parameters (Angstroms/degrees):	
a: 3.249	b: 3.249 c: 5.2069
alpha: 90	beta: 90 gamma: 120
Input atom Positions (equivalent positions generated automatically):	
Atom Positions: (Note: for CIF file imports, anisotropic temperature data, b_j may also be encoded as D-W)	
1: EL:Zn, x:0.3333333, y:0.6666667, z:0.0, D-W:0.31, occ:1.0 2: EL:O, x:0.3333333, y:0.6666667, z:0.3826, D-W:0.55, occ:1.0	
Warning: Editing of Atom Position data may be performed but carefully preserve the format!!!	
Save Cancel Reset Data	

圖 6 (a)為 GaN 晶體結構資料表，(b)為氧化鋅晶體結構資料表。