

# RF 濺鍍成長 ZnO :Fe 薄膜之結構與光電特性研究

廖志偉、王立民；宋皇輝

E-mail: 9511112@mail.dyu.edu.tw

## 摘要

在本研究裡利用RF濺鍍成長ZnO : Fe薄膜，探討ZnO : Fe薄膜的結構、表面形貌、摻雜比例對於導電性(conductivity)、載子濃度(carrier concentration)、遷移率(mobility)、光穿透率(transmission)以及磁化強度(magnetization)之影響，進而獲得具良好光電特性ZnO : Fe薄膜之最佳製程條件。實驗結果顯示最佳製程條件為 ZnO靶材射頻功率30 W、Fe靶材射頻功率10 W、工作壓力1 mTorr、工作溫度450 oC。對於最佳製程參數成長之150 nm ZnO : Fe薄膜其電阻率為 $1.59 \times 10^{-2}$  cm，載子濃度為 $3.79 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$ ，遷移率為 $10.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ，在可見光範圍之穿透率可以達90.4 %。我們發現ZnO : Fe薄膜隨著薄膜表面粗糙度越低，其平均光穿透越高。摻雜原子的比率在Fe/Zn為1.153 %時，ZnO : Fe薄膜可達到最高導電性。另外，薄膜晶粒越大，電阻率越小，符合片電阻與晶粒大小成反比之預期。最後根據在300 K所量測的ZnO : Fe薄膜磁滯曲線圖，我們可確信可得到居禮溫度( $T_c$ )在室溫以上之ZnO : Fe薄膜，其飽和磁化強度( $M_s$ )隨著Fe之原子比例上升而增強。

關鍵詞：氧化鋅；射頻磁控濺鍍法；ZnO : Fe；電阻率；摻雜

## 目錄

目錄 封面內頁 簽名頁 授權書 . . . . .	iii
. . . . . iv 英文摘要 . . . . .	v
. . . . . vi 目錄 . . . . .	vii
. . . . . x 表目錄 . . . . .	
. xv 第一章 緒論 1.1 透明導電膜之發展 . . . . .	1
. . . . . 1.2 氧化鋅薄膜(zinc oxide thin films, ZnO)的介紹 . . . . .	4
. . . . . 1.3 ZnO摻雜使其導電的研究現況 . . . . .	6
. . . . . 1.4 磁性ZnO的摻雜 . . . . .	7
. . . . . 1.5 文獻上磁性ZnO摻雜的實驗結果 . . . . .	9
. . . . . 1.6 研究動機與目的 . . . . .	11
第二章 理論基礎 2.1 XRD結構分析理論基礎 . . . . .	12
. . . . . 2.1.1 布瑞格繞射定律 (Bragg ' s law) . . . . .	12
. . . . . 2.1.2 施瑞爾關係式 (Scherr Equation) . . . . .	13
. . . . . 2.2 晶粒與晶界對片電阻之關係 . . . . .	15
. . . . . 2.3 磁滯曲線 . . . . .	16
第三章 實驗方法與步驟 3.1 實驗流程 . . . . .	18
. . . . . 3.2 實驗材料 . . . . .	20
. . . . . 3.2.1 靶材 . . . . .	20
. . . . . 3.2.2 基材 . . . . .	20
. . . . . 3.3 實驗裝置 . . . . .	21
. . . . . 3.4 鍍膜參數及步驟 . . . . .	24
. . . . . 3.4.1 鍍膜參數 . . . . .	24
. . . . . 3.4.2 基座清洗 . . . . .	24
. . . . . 3.4.3 沉積ZnO : Fe 薄膜 . . . . .	25
. . . . . 3.5 薄膜性質測試與分析 . . . . .	25
. . . . . 3.5.1 膜厚量測 . . . . .	26
. . . . . 3.5.2 霍爾效應量測 . . . . .	26
. . . . . 3.5.3 X-Ray 繞射分析 . . . . .	29
. . . . . 3.5.4 光學穿透度量測 . . . . .	30
. . . . . 3.5.5 表面平坦度量測 . . . . .	31
. . . . . 3.5.6 超導量子干涉磁量儀(Superconducting Quantum Interference Device, SQUID) . . . . .	31
. . . . . 3.5.7 X射線能量散佈分析儀 (Energy Dispersive Spectrometer, EDS) . . . . .	33
第四章 結果與討論 4.1 ZnO : Fe薄膜之成長特性與結構之研究 . . . . .	36
. . . . . 4.1.1 薄膜成長速率之探討 . . . . .	36
. . . . . 4.1.1(a) 射頻功率之影響 . . . . .	36
. . . . . 4.1.1(b) 工作壓力之影響 . . . . .	37
. . . . . 4.1.2 製程參數對ZnO : Fe薄膜結構之影響 . . . . .	41
. . . . . 4.1.2(a) 晶格常數變化之探討 . . . . .	41
. . . . . 4.1.2(b) 晶粒大小變化之探討 . . . . .	41
. . . . . 4.1.3 製程參數對ZnO : Fe薄膜原子組成之影響 . . . . .	52
. . . . . 4.1.4 製程參數對ZnO : Fe薄膜表面型態之探討 . . . . .	55
. . . . . 4.1.4(a) ZnO射頻功率之影響 . . . . .	55
. . . . . 4.1.4(b) Fe射頻功率之影響 . . . . .	56
. . . . . 4.1.4(c) 工作壓力之影響 . . . . .	56
. . . . . 4.1.4(d) 工作溫度之影響 . . . . .	57
. . . . . 4.2 製程參數對ZnO : Fe薄膜光電特性之影響：製程參數最佳化 . . . . .	67
. . . . . 4.2.1 成長溫度對ZnO : Fe薄膜電特性之影響：成長溫度之決定 . . . . .	67
. . . . . 4.2.2 電阻率、載子濃度與遷移率之探討 . . . . .	70
. . . . . 4.2.3 光穿透率之探討 . . . . .	74
. . . . . 4.2.4 影響ZnO : Fe薄膜導電性之綜合討論 . . . . .	80
. . . . . 4.3 磁性現象 . . . . .	83
第五章 結論 . . . . .	85
. . . . . 86 圖目錄 圖1.1 ZnO六方晶系結構 . . . . .	6
. . . . . 圖1.2 以理論預測Mn與Co摻雜ZnO系統其載子濃度對鐵磁相穩定之相依關係 . . . . .	9
. . . . . 圖2.1 布拉格晶格繞射示意圖 . . . . .	14
. . . . . 圖2.2 磁滯曲線圖 . . . . .	17
. . . . . 圖3.1 實驗流程 . . . . .	19
. . . . . 圖3.2 薄膜製程設備 . . . . .	

22	圖3.3 ZnO : Fe 薄膜製備相關位置圖	23	圖3.4 -step 量測方式示意圖
26	圖3.5 典型霍爾量測的配置	28	圖3.6 Hall Effect 量測圖形及量測方式
28	圖3.7 X光繞射儀裝置圖	29	圖3.8 PC量測實驗裝置圖
30	圖3.9 超導量子干涉磁量儀儀器裝置	33	圖3.10 能量散佈分析儀裝置, 型號: HITACHI S-3000N
35	圖4.1 ZnO : Fe薄膜在工作壓力1 mTorr 下, Fe射頻功率10 W, 薄膜成長速率與ZnO射頻功率之關係圖	38	圖4.2 ZnO : Fe薄膜在工作壓力1 mTorr 下, ZnO射頻功率30 W, 薄膜成長速率與Fe射頻功率之關係圖
39	圖4.3 ZnO : Fe薄膜以不同工作壓力濺鍍之薄膜成長速率圖	40	圖4.4 工作壓力1 mTorr, Fe射頻功率10 W, 不同ZnO射頻功率的ZnO : Fe薄膜XRD圖
43	圖4.5 工作壓力1 mTorr, ZnO射頻功率30 W, 不同Fe射頻功率的ZnO : Fe薄膜XRD圖	44	圖4.6 Fe射頻功率10 W, ZnO射頻功率30 W, 不同工作壓力的ZnO : Fe薄膜XRD圖
45	圖4.7 工作壓力1 mTorr, Fe射頻功率10 W, 不同ZnO射頻功率的ZnO : Fe薄膜c軸方向晶格常數圖	46	圖4.8 工作壓力1 mTorr, ZnO射頻功率30 W, 不同Fe射頻功率的ZnO : Fe薄膜c軸方向晶格常數圖
47	圖4.9 Fe射頻功率10 W, ZnO射頻功率30 W, 不同工作壓力的ZnO : Fe薄膜c軸方向晶格常數圖	48	圖4.10 為ZnO : Fe薄膜在不同的ZnO射頻功率下濺鍍, 所計算的晶粒大小圖
49	圖4.11 ZnO : Fe薄膜在不同的Fe射頻功率下濺鍍, 所計算的晶粒大小圖	50	圖4.12 ZnO : Fe薄膜在不同的工作壓力下濺鍍, 所計算的晶粒大小圖
51	圖4.13 工作壓力1 mTorr, Fe射頻功率10 W, 不同ZnO射頻功率所沉積之ZnO : Fe薄膜的Fe/Zn at.%圖	53	圖4.14 工作壓力1 mTorr, ZnO射頻功率30 W, 不同Fe射頻功率所沉積之ZnO : Fe薄膜的Fe/Zn at.%圖
54	圖4.15 工作壓力1 mTorr 下, Fe射頻功率10 W, ZnO : Fe薄膜在不同的ZnO射頻功率下濺鍍, 所沉積之ZnO : Fe薄膜的AFM表面型態圖	58	圖4.16 工作壓力1 mTorr 下, Fe射頻功率10 W, ZnO : Fe薄膜在不同的ZnO射頻功率下濺鍍, 所沉積之ZnO : Fe薄膜的AFM表面平整度比較圖
59	圖4.17 工作壓力1 mTorr 下, ZnO射頻功率30 W, ZnO : Fe薄膜在不同的Fe射頻功率下濺鍍, 所沉積之ZnO : Fe薄膜的AFM表面型態圖	60	圖4.18 工作壓力1 mTorr 下, ZnO射頻功率30 W, ZnO : Fe薄膜在不同的Fe射頻功率下濺鍍, 所沉積之ZnO : Fe薄膜的AFM表面平整度之比較圖
61	圖4.19 ZnO射頻功率30 W, Fe射頻功率10 W, ZnO : Fe薄膜在不同的工作壓力, 所沉積之ZnO : Fe薄膜的AFM表面型態圖	62	圖4.20 ZnO射頻功率30 W, Fe射頻功率10 W, ZnO : Fe薄膜在不同的工作壓力, 所沉積之ZnO : Fe薄膜的AFM表面平整度圖
63	圖4.21 圖4.21 (a)-(g) 為工作壓力1 mTorr下、ZnO射頻功率30 W、Fe射頻功率10 W, ZnO : Fe薄膜在不同的工作溫度(a)350 oC、(b)400 oC、(c)430 oC、(d)440 oC、(e)450 oC、(f)470 oC、(g)495 oC, 所沉積之AFM表面型態圖	65	圖4.22 工作壓力1 mTorr、ZnO射頻功率30 W、Fe射頻功率10 W下, ZnO : Fe薄膜在不同的工作溫度, 所沉積之表面平整度曲線圖
66	圖4.23 工作壓力1 mTorr, ZnO射頻功率30 W、Fe射頻功率10 W下, ZnO : Fe薄膜在不同的工作溫度, 所沉積之ZnO : Fe薄膜的電阻率作圖	68	圖4.24 工作壓力1 mTorr下, ZnO射頻功率30 W, Fe射頻功率10 W, ZnO : Fe薄膜在不同的工作溫度, 所沉積之ZnO : Fe薄膜的晶粒大小對電阻率作圖
69	圖4.25 工作壓力1 mTorr 下, Fe射頻功率10 W, 不同ZnO射頻功率的ZnO : Fe薄膜之電性關係圖	71	圖4.26 工作壓力1 mTorr 下, ZnO射頻功率30 W, 不同Fe射頻功率的ZnO : Fe薄膜之電性關係圖
72	圖4.27 Fe射頻功率10 W, ZnO射頻功率30 W, 不同工作壓力所沉積之ZnO : Fe薄膜的電性特性圖	73	圖4.28 工作壓力1 mTorr 下, Fe射頻功率10 W, 不同ZnO射頻功率的ZnO : Fe薄膜之穿透率曲線圖
75	圖4.29 工作壓力1 mTorr 下, Fe射頻功率10 W, 不同ZnO射頻功率的ZnO : Fe薄膜之平均穿透率曲線圖	76	圖4.30 工作壓力1 mTorr 下, ZnO射頻功率30 W, 不同Fe射頻功率的ZnO : Fe薄膜之平均穿透率曲線圖
77	圖4.31 Fe射頻功率10 W, ZnO射頻功率30 W, 不同工作壓力所沉積之ZnO : Fe薄膜的平均穿透率曲線圖	78	圖4.32 不同Fe射頻功率與不同工作壓力所沉積之ZnO : Fe薄膜的表面平整度對平均光穿透率做圖
79	圖4.33 ZnO : Fe薄膜在改變射頻功率下濺鍍, 所沉積之ZnO : Fe薄膜的Fe/Zn at.%與電阻率對應圖	81	圖4.34 ZnO射頻功率30 W, Fe射頻功率10 W, 不同工作壓力下濺鍍, 所沉積之ZnO : Fe薄膜的晶粒大小(D)與電阻率對應圖
82	圖4.35 ZnO : Fe薄膜300 K所量測的磁滯曲線圖	84	表目錄 表1.1 一些目前常用的透明導電物
1	表3.1 康寧玻璃1737F 之特性	20	表3.2 鍍膜參數
24			

## 參考文獻

參考文獻 [1]、陽明輝；工業材料雜誌，第179期2001年11月，P.135 [2]、R. Cebulla, R. Wendt, K. Ellmer, " Al-doped zinc oxide films deposited by simultaneous rf and dc excitation of a magnetron plasma: Relationships between plasma parameters and structural and electrical film properties ", J. Appl. Phys. 83 (2), 15 January 1998 [3]、P. Nunes, E. Fortunato, P. Tonello, F. Braz Fernandes, P. Vilarinho, R. Martins, " Effect

- of different dopant elements on the properties of ZnO thin films ” , Vacuum 64 (2002) 281-285 [4]、 S. Major, Satyendra Kumar, M. Bhatnagar, and K. L. Chopra, “ Effect of hydrogen plasma treatment on transparent conducting oxides ” , Appl. Phys. Lett. 49, 394 (1986).
- [5]、 S.H.Jeong, J.H.Boo, “ InFLuence of target-to-substrate distance on the properties of AZO films grown by RF magnetron sputtering ” , Thin Soild Films 447-448 (2004) 105-110 [6]、 H. L. Hartnagel, A. K. Jain and C. Jagadish, “ Semiconducting Transparent Thin Films ” , published by Institute of Physics Publication, 1995, Chap. 3.
- [7]、 Fortunato, Elvira; Goncalves, Alexandra; Assuncao, Vitor; Marques, Antonio; et. al., “ Growth of ZnO:Ga thin films at room temperature on polymeric substrates: thickness dependence ” , Thin Soild Films 442 (2003) 121-126 [8]、 Y. Igasaki and H. Saito, Thin Solid Films 199 (1991) 223.
- [9]、 Paraguay D., F.; Estrada L., W.; Acosta N., D.R.; Andrade, E.; Miki-Yoshida, M. “ Growth, structure and optical characterization of high quality ZnO thin films obtained by spray pyrolysis ” , 350 (1999) 92 [10]、 E. Burstein, “ Anomalous Optical Absorption Limit in InSb ” , Phys. Rev.,93(1954) p.632-633.
- [11]、 T. S. Moss, “ The Interpretation of the Properties of Indium Antimonide ” , Phys. Soc. London Sect. B, 67(1954) p.775-782.
- [12]、 P. Nunes, E. Fortunato, R. Martins, “ Influence of the post-treatment on the properties of ZnO thin films ” , Thin Soild Films 383 (2001) 277-280 [13]、 G.A. Hirata, J.M. Siqueiros, J.A. Diaz, O. Contreras, J. McKittrick, T. Cheeks, O.A. Lopez, “ Synthesis and optoelectronic characterization of gallium doped zinc oxide transparent electrodes ” , Thin Soild Films 288 (1996) 29-31 [14]、 Fortunato, Elvira; Goncalves, Alexandra; Assuncao, Vitor; Marques, Antonio, “ Growth of ZnO:Ga thin films at room temperature on polymeric substrates: thickness dependence ” , Thin Soild Films 442 (2003) 121-126 [15]、 I. Safi, R.P. Howson, “ The properties of reactively-sputtered, stoichiometry-controlled and optimum-conductivity transparent indium oxide films as a function of their titanium, aluminium and zinc content; comparisons with the use of tin as a dopant ” , Thin Soild Films 343-344 (1996) 123 [16]、 H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, and Y. Iye, “ (Ga,Mn)As: A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs ” , Appl. Phys. Lett. 69, 363 (1996).
- [17]、 S. Koshihara, A. Oiwa, M. Hirasawa, S. Katsumoto, Y. Iye, C. Urano, H. Takagi, and H. Munekata, “ Ferromagnetic Order Induced by Photogenerated Carriers in Magnetic III-V Semiconductor Heterostructures of (In,Mn)As/GaSb ” , Phys. Rev. Lett. 78, 4617 (1997).
- [18]、 T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, “ Zenar model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors ” , Science 287, 1019 (2000) [19]、 K. Sato and H. Katayama-Yoshida, “ Stabilization of Ferromagnetic States by Electron Doping in Fe-, Co- or Ni-Doped ZnO ” , Jpn. J. Appl. Phys, Part 2 40, L334 (2001) [20]、 H. Akai, “ Ferromagnetism and Its Stability in the Diluted Magnetic Semiconductor (In, Mn)As ” , Phys. Rev. Lett. 81, 3002 (1998).
- [21]、 D. P. Norton, S. J. Pearton, “ Ferromagnetism in Mn-implanted ZnO:Sn single crystals ” , Appl. Phys. Lett. 82, 239 (2003).
- [22]、 Hiromasa Seki, Hitoshi Tabata, Tomoji Kawai, “ Magnetic and electric properties of vanadium doped ZnO films ” , Solid StateCommunication 120, 439 (2001).
- [23]、 S-J. Han, J. W. Song, C.-H. Yang, S. H. Park, J.-H. Park, and Y. H. “ A key to room-temperature ferromagnetism in Fe-doped ZnO: Cu ” , Jeong, Appl. Phys. Lett. 81, 4212 (2002).
- [24]、 Kenji Ueda, Hitoshi Tabata, Tomoji Kawai, “ Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films ” , Appl. Phys. Lett. 79, 988 (2001).
- [25]、 T. Wakano, N. Fujimura , Y. Morinaga, N. Abe, A. Ashida, T. Ito , “ Magnetic and magneto-transport properties of ZnO:Ni films ” , Physica E 10 ,260 (2001).
- [26]、 許樹恩,吳泰伯, “ X光繞射原理與材料結構分析 ” , 中國材料科學學會 (1996) p161-163 [27]、 許樹恩,吳泰伯, “ X光繞射原理與材料結構分析 ” , 中國材料科學學會 (1996) p422-425 [28]、 A.K. Kulkarni, Kirk H. Schulz, T.S. Lim, M. Khan, “ Dependence of the sheet resistance of indium-tin-oxide thin films on grain size and grain orientation determined from X-ray diffraction techniques ” , Thin Soild Films 345 (1999) 273-277 [29]、 T.L.Tansley, D.F.Neely, “ Adsorption, desorption and conductivity of sputtered zinc oxide thin films ” , Thin Soild Films 121 (1984) 95 [30]、 B. Chapman, “ Glow Discharge Processes ” , John Wiley & Sonc. Inc., N. Y.,(1980) [31]、 K.H. Yoon, J.W. Choi, D.H. Lee, “ Characteristics of ZnO thin films deposited onto Al/Si substrates by r.f. magnetron sputtering ” , Thin Solid Films 302 (1997) 116.
- [32]、 S. Takada, “ Relation between optical property and crystallinity of ZnO thin films prepared by rf magnetron sputtering. ” , J. Appl. Phys. 73(10) (1993)4739.
- [33]、 K. H. Kim, K. C. Park and D. Y. Ma, “ Structural, electrical and optical properties of aluminum doped zinc oxide films prepared by... ” , J. Appl. Phys. 81 (12) (1997) 7764.
- [34]、 M. Ohring, The Materials Science of Thin Films (Academic Press, San Diego, CA, 1991), p.517.
- [35]、 L.R. Cruz, C.Legnani, I.G. Matoso, C.L. Ferreira, H.R. Moutinho, “ Influence of pressure and annealing on the microstructural and electro-optical properties of RF magnetron sputtered ITO thin films ” , Materials Research Bulletin (2004) 2454 [36]、 Kim, H.; Horwitz, J.S.; Qadri, S.B.; Chrisey, D.B. “ Epitaxial growth of Al-doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition ” , Thin Solid Films 420-421 (2002) 107-111.
- [37]、 F. Quaranta, A. Valentini, F.R. Rizzi, G. Casamassima, J. Appl. Phys.74 (1993) 244.
- [38]、 J. C. A. Huang, H. S. Hsu, Y. M. Hu, C. H. Lee, Y. H. Huang, and M. Z. Lin “ Origin of ferromagnetism in ZnO/CoFe multilayers: Diluted magnetic semiconductor or clustering effect? ” , Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 17