

The Structure and Electro-optical Properties of ZnO:Fe Thin Film by RF Magnetron Sputtering

廖志偉、王立民；宋皇輝

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

ABSTRACT

ZnO : Fe films were grown by the RF magnetron sputtering technique. In this work we studied the influences of crystalline substrates, surface morphology and doping concentration on the conductivity, carrier concentration, mobility, transmittance and magnetization. The sputtering parameters were adjusted and employed to obtain the optimum electro-optical properties of ZnO : Fe thin film. The optimum conditions for the growth of 150-nm ZnO : Fe films are set with ZnO RF power = 30 W、Fe RF power = 10 W、working pressure = 1 mTorr、growth temperature = 450 oC. As a result of this work, we have successfully achieved the lowest resistivity of 1.59×10^{-2} cm, the carrier concentration of 3.79×10^{19} m⁻³ with the mobility of 10.3 cm²/Vs. The average optical transmittance with in the visible spectra is higher than 90.4 %. It is found that the average visible optical transmittance increases with reduce of the surface roughness. The ZnO : Fe films with the Fe/Zn of 1.153 at.% have the highest conductivity. Moreover, the resistivity is reduced with the increase of the grain size. The hysteresis curve measured at 300K show that ZnO : Fe films exhibit ferromagnetism with the curie temperature higher than 300 K. The saturation magnetization (Ms) increases as the proportion of Fe atom is increased.

Keywords : ZnO ; RF magnetron sputtering ; ZnO : Fe ; resistivity ; doping

Table of Contents

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	1
. 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	
. 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
. 參考文獻	

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

REFERENCES

- 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 Solid 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 Solid 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 Solid 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 Solid 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 Solid 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 Solid 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, “ Zener 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 State Communication 120, 439 (2001).
- [23]、 S-J. Han, J. W. Song, C.-H. Yang, S. H. Park, J.-H. Park, and Y. H. 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 Solid Films 345 (1999) 273-277 [29]、 T.L.Tansley, D.F.Neely, “ Adsorption, desorption and conductivity of sputtered zinc oxide thin films ”, Thin Solid 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