

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

## 在鍍基板上蒸鍍氧化鋅磊晶薄膜 研究成果報告(精簡版)

計畫類別：個別型  
計畫編號：NSC 95-2221-E-216-038-  
執行期間：95年08月01日至96年07月31日  
執行單位：中華大學通識教育中心

計畫主持人：梁美惠

計畫參與人員：碩士班研究生-兼任助理：林智偉、廖苑辰、許益誠

報告附件：出席國際會議研究心得報告及發表論文

處理方式：本計畫可公開查詢

中華民國 96 年 10 月 31 日

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫  成果報告  
 期中進度報告

## 在鍍基板上蒸鍍氧化鋅磊晶薄膜

計畫類別： 個別型計畫  整合型計畫

計畫編號：NSC 95-2221-E-216-038 — — — — —

執行期間：95 年 8 月 1 日至 96 年 7 月 31 日

計畫主持人：梁美惠

共同主持人：

計畫參與人員：林智偉、廖苑辰、許益誠

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)： 精簡報告  完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

赴國外出差或研習心得報告一份

赴大陸地區出差或研習心得報告一份

出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

涉及專利或其他智慧財產權， 一年  二年後可公開查詢

執行單位：中華大學通識教育中心

中華民國 96 年 10 月 31 日

## 中文摘要

本計畫以波長248nm 的脈衝式準分子雷射蒸鍍ZnO 磊晶薄膜，所選取的基材則考慮使用Ge(111) 單晶基板。目前已有許多人以Si 作為基材，得到ZnO 薄膜，但是有SiO<sub>2</sub>氧化層的問題，若考慮以Ge 作為基材，則可以避開此問題，而且可以與已有的半導體製程結合。

雷射蒸鍍條件，包括雷射能量、脈衝頻率、氧分壓、基板溫度，靶與基板的距離等。薄膜的成長將以在較低的溫度下進行(大於 400°C，以避開鍍氧化物的形成)，以減少晶體缺陷，使特性更穩定。所得之薄膜分別進行各項測量：由XRD 繞射觀察其結構、磊晶成長情形。由AFM 觀察表面粗糙度。光學性質則由PL(photoluminescence)量測。ZnO薄膜在Ge(111)基板的結晶性很好，(a)其(0002)晶面與(0004)晶面強度相當的強

若使用RF sputtering的方式進行濺鍍，其(0002)晶面與(0004)晶面強度相當的強，因此可在Ge基材所成長的ZnO薄膜為高結晶性的結構。

關鍵詞: 氧化鋅，鍍，雷射蒸鍍, 磊晶

## Abstract

ZnO epitaxial thin films are grown by pulsed-laser-deposition. The candidate of substrate will be Germanium crystal. Owing to the consideration of Ge is considered to be a substrate instead of Si to avoid the problem of oxide layer in silicon-substrate.

The parameters of pulsed laser deposition include the power of laser beam、the pulse rate、the temperature of substrate、the base pressure of chamber、the pressure of (O<sub>2</sub>) ambient、and the distance between target and substrate. Film growth is performed at lower temperature(400°C, to avoid the formation of Ge oxide). All the parameters is optimized to accomplish the epitaxial growth of ZnO thin films.

The structure characteristics of ZnO thin films are by x-ray diffraction pattern、The morphology will be investigated by AFM. And the optical property is characterized via Photoluminescence (PL).

We have deposited the ZnO epitaxial thin films by excimer pulsed laser successfully. The thin film of C-axis preferred orientation is achieved.

Keywords : ZnO, Ge, PLD, wurzite, epitaxial,

## 一、 前言

短波長光電子材料和器件一直是人們關注的研究課題，因為它對於提高光通信帶寬和光資訊的記錄密度起到非常重要的作用。因此，1995年 GaN 藍光材料的興起就引起了學術界的廣泛重視。氧化鋅薄膜寬禁帶光電功能材料是繼 GaN 後新的研究熱點，具有誘人的應用前景。<sup>1-4</sup>

氧化鋅是熔點為 1975°C 的氧化物，具有很高的熱穩定性和化學穩定性。它是一種具有六方結構的寬禁帶半導體材料。氧化鋅薄膜可以在低於 500°C 溫度下獲得，較 GaN、SiC 和其他 II-VI 族半導體寬禁帶材料的製備溫度低很多。這些特點使氧化鋅具備了作為室溫短波長光電子材料的許多潛在優點。

ZnO 為具有直接能隙的半導體，其能隙 (~ 3.37 e.V.) 恰好落在藍光的範圍，因此在 UV 發射與接收器的應用，相當被看好。而具有高的激子結合能(exciton binding energy, 約為 60 meV, 高於室溫的 thermal energy~25meV) , 比同是寬禁帶材料的 ZnSe (20meV) 和 GaN(21meV)都高出許多。在室溫下，激子結構很穩定。與傳統的電子·電洞等離子體引發的半導體輻射相比，激子引發的輻射所需的激發能量更低。因此在 ZnO 內有較多的 exciton，作為一個雷射元件，exciton-exciton 的碰撞降低了刺激輻射的屏障，因此是雷射二極體半導體材料的極佳選擇。非常適合作為短波長發光材料及紫外光雷射，所以 ZnO 是近年來非常熱門的光電材料。<sup>2-4</sup>

ZnO 屬 II-VI 族的氧化物。而 ZnO 具有 wurzite 或正立方晶的 Zinc-blede 的晶體結構，可以看成 2 組六方最密堆積(hexagonal closed packed)晶格沿著 C 軸排列，其原子位移為  $u=3/8=0.375$ 。其中 Zn 位於四個氧原子所構成的四面體中。在 ZnO 內，每個  $Zn^{2+}$  離子跟 4 個  $O^{2-}$  離子鍵結形成 tetragonal 排列，同理  $O^{2-}$  離子與 4 個  $Z^{2+}$  離子鍵結形成 tetrahedral 結構，以  $sp^3$  鍵結。其晶格常數為  $a=3.249\text{\AA}$ ,  $C=5.204\text{\AA}$ 。若磊晶(epitaxial)的 ZnO 薄膜的 c-方向垂直於基板，a,b-方向平行於基板，故基板在 a,b-方向必須吻合，才能長出高品質的 ZnO 薄膜。

相較於矽，鍺具有較窄能隙，較大的電洞遷移率，而且對 p 形摻雜物的溶解上限較高。電子與電洞在鍺半導體中的遷移率(mobility)要比在矽半導體中大許多，因此若採用鍺來製做半導體元件，將能有效提昇元件的操作速度

Ge 是一種在 IVA 族仲介於 Si 與 Sn 之間的元素，為銀灰色晶體，熔點 937.4°C，沸點 2830°C，密度  $5.35\text{g/cm}^3$ ，電子結構為  $(Ar)3d^{10}4s^2 4p^2$ ，氧化態為 +2, +4。Ge 與 Si 有相同的晶體結構，都為 Cubic(Face-center)結構，如圖 2-12，晶格常數為  $5.657\text{\AA}$ 。高純度 Ge 單晶的應用方面是製造晶體管和二極管元件的半導體材料。Ge 的電子遷移率和電洞遷移率比矽大，適用於超高速轉換開關電路。且相對於 Si 來說，Ge 是一種具有在直接能隙與非直接能隙微小能量差距( $\Delta E=0.12\text{eV}$ )的非直接能帶的半導體材料，此材料也具有較小的電子電洞對的有效質量。此特性預期會導致能帶邊界周圍的電子結構更容易改變[27]。選用 Ge(111)基板原因為(111)面的晶格常數約為  $3.266\text{\AA}$ ，相當接近於 ZnO a 軸的晶格常數  $3.25\text{\AA}$ ，因此期望能製作出好的磊晶薄膜。

## 二、 研究目的

本實驗研究利用 RF 濺鍍系統及準分子雷射(pulsed laser deposition, PLD)，探討在 Ge 基板成長 ZnO 薄膜，也希望藉由此研究能促進光電元件的發展與應用。

相較於其他鍍膜方式，如 MBE, CVD, MOCVD, DC/RF sputtering, 雷射鍍膜可以得到相當高品質的磊晶薄膜。由於雷射加熱並移去靶材表面薄薄的一層，因此靶材內部(room temperature)並未受到加熱，保留了靶材的化學計量不被改變，因此薄膜的化學計量具有重複性。因此，只要燒結出成

分正確之靶材，就可以得到所需之薄膜。主要關鍵是靶材燒結密度要高，最好能夠達到 95% 以上，純度也愈純愈好，因此燒結須要注意燒結氣氛、壓力、溫度、時間、器皿清潔等因素。<sup>5-9</sup>

脈衝式的準分子雷射(KrF)，具有 248nm 的波長，每一脈衝具有~500 mJ/pulse 的能量。靶材材料受到雷射照射，材料表面薄薄的一層溫度急速上升，由於雷射照射時間極短，來不及熱平衡，於是熱能迅速轉成動能，在真空腔( $10^{-8}$  torr)內的靶材在受到雷射照射後，便濺射出電漿。此電漿到達基板上，便可以形成與靶材化學計量一致之薄膜。

相對於 MBE 或是 PLD 而言，RF 濺鍍算是一種相對便宜且有效的方式，其優點為可製作大面積元件、成本低廉、量產容易，這些優勢使得 RF 濺鍍成為製作高品質的 ZnO 薄膜很好的選擇。

### 三、 文獻探討

1998 年，Ohtomo 等人發表了  $Mg_xZn_{1-x}O$  的合金<sup>32-44</sup>，同時得到 4.0e.v. 的能隙，增加 Mg 的含量，可以得到立方體(rocksalt)結構，且能隙達 5.4e.v.。近幾年，有關  $Mg_xZn_{1-x}O$  的研究更是越來越多。東北大學川崎雅司教授之實驗室在 2004 年終於證實只摻雜氮的情形下，穩定可靠的 p-type ZnO 是存在的，且製作成發光 p-i-n 元件，連續十小時在加電壓的情況下 p-type 行為仍然不改變，甚至在高於室溫情況下，亦未喪失 p-type 行為。由於氧的空位缺陷及鋅原子的 interstitials, ZnO 具有 n-type 的本質。同時，H 原子的存在也可能是 n-type 本質 ZnO 的原因，使得穩定、可靠的 p-type ZnO 不易形成。K.l.p et.al 等人藉著 600°C 退火，可以製成 p-type 的  $Mg_xZn_{1-x}O$  並製成 p-n junction。

有許多研究發現在 ZnO 摻雜 Ge，有發現紫光與藍光的放射效應[27,28,29]。

### 四、 研究方法

本實驗採用 Ge(111) 做為基板，Ge 的清潔步驟為：1. 置於甲醇中超音波震盪 10 分鐘，2. 氮氣槍吹乾，3. 置於丙酮中超音波震盪 10 分鐘，4. 氮氣槍吹乾，5. 置於過氧化氫中 30 秒，6. 氮氣槍吹乾，7. 置於氯化氫(其濃度為 HCl:H<sub>2</sub>O=1:4) 30 秒，8. 氮氣槍吹乾，9. 置於氫氧化銨/過氧化氫/水混和液中(其濃度比例為 NH<sub>4</sub>OH:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O=0.5:1:10) 1 分鐘，10. 氮氣槍吹乾。

在蒸鍍步驟方面，1. RF Sputter 基台，先通入氮氣 VENT，把槍體的門打開，2. 將清潔過後的 Ge 基板放入腔體的基座內，3. 腔體的門關閉，4. 抽真空到達  $5 \times 10^{-6}$  torr，5. 升溫至我們所需的溫度，6. 持溫時間控制，7. 通入 Ar 氣體，以點起電漿，8. 調控氬氣與氧氣的比例，9. 調控功率(瓦數)，10. 控制 RF Sputter 沉積 ZnO 薄膜時間。11. 鍍膜結束後，降低溫度，降低功率制關閉，關閉氬氣和氧氣閥門。

利用波長 248 nm 的脈衝式 KrF 準分子雷射進行蒸鍍。雷射蒸鍍條件，包括雷射能量、脈衝頻率、氧分壓、基材溫度，靶與基材的距離等。蒸鍍腔可同時放置 3 個直徑為 2 吋的靶材。調整蒸鍍腔外的轉動軸，便可調整雷射光束在哪一靶上。脈衝頻率維持 3Hz，靶材與基板相距約 14cm 左右，腔內先抽真空至  $\sim 10^{-8}$  torr 後，通以氧氣使達  $\sim 1.8 \times 10^{-2}$  torr，基板溫度在 400°C - 650°C 間調變。蒸鍍 90 分鐘。

### 五、 結果與討論

#### I、使用 RF sputtering 在鍍基板-Ge(111)-上鍍得氧化鋅薄膜:

使用 RF sputtering 的方式進行濺鍍，在參數設定方面，我們調變 RF power 的大小為 50W、

濺鍍反應時的壓力、Ar/O<sub>2</sub> 流量的比例、氧氣分壓、基板溫度為 600°C 等實驗條件。並量測其性質。圖一為不同的 Ar/O<sub>2</sub> 流量的比例所蒸鍍出來的氧化鋅薄膜的 XRD pattern，(a)~(d)的條件如下：

- (a) Ar/O<sub>2</sub> =20/8 sccm，蒸鍍 10 min
- (b) Ar/O<sub>2</sub> =20/8 sccm，蒸鍍 20 min
- (c) Ar/O<sub>2</sub> =25/0 sccm，蒸鍍 15 min；再加 Ar/O<sub>2</sub> =25/10 sccm；蒸鍍 25 min
- (d) Ar/O<sub>2</sub> =20/0 sccm，蒸鍍 15 min；再加 Ar/O<sub>2</sub> =20/8 sccm；蒸鍍 25 min
- (e) Ar/O<sub>2</sub> =15/0 sccm，蒸鍍 15 min；再加 Ar/O<sub>2</sub> =15/6 sccm；蒸鍍 25 min

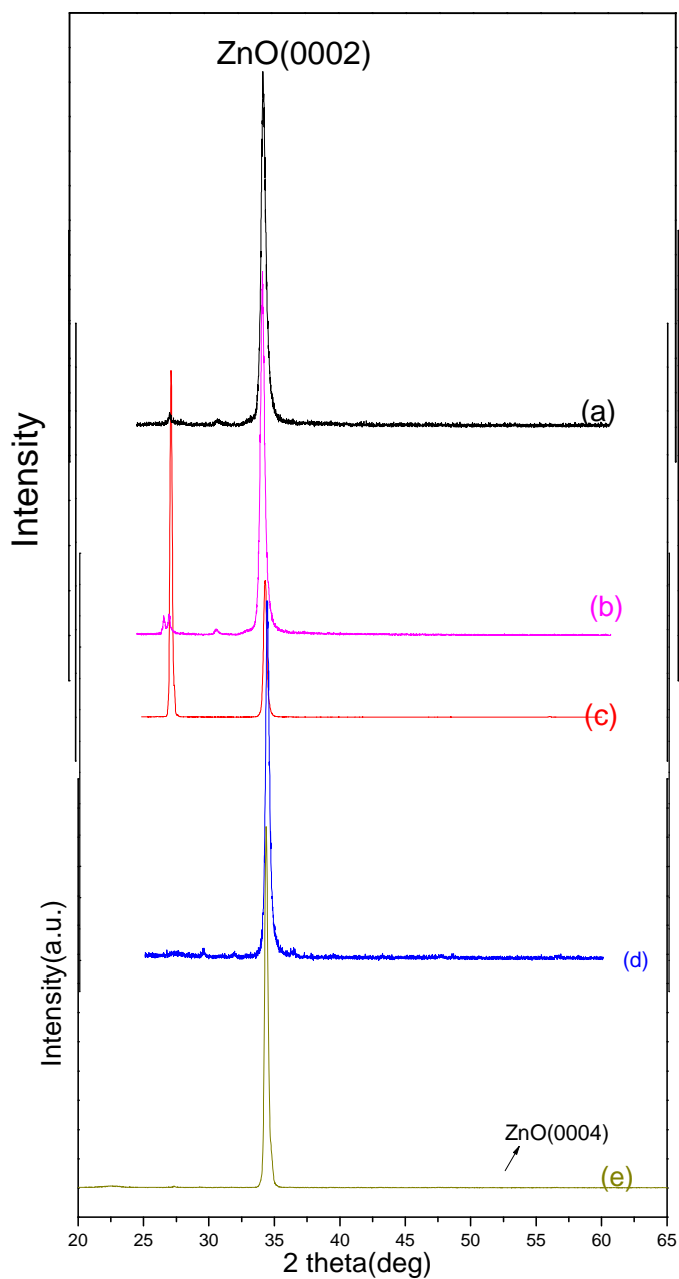
XRD pattern 顯示在 Ge (111) 面上已可得到 沿 c 軸方向成長的 ZnO 薄膜。其中以 Ar/O<sub>2</sub> 流量的比例為 15:6 sccm，RF power 為 50 watt 時可以得到最佳之結果。其結晶品質經由 HRXRD 量測其 rocking curve(omega scan)，可得半高寬 FWHM 為 2.35°。在圖一中看到 50W，600°C 所製作的 ZnO 薄膜的 C 軸結晶品質相當好，當氧分壓改變至 (e) Ar/O<sub>2</sub> =15/6 sccm 的條件時，其(0002) 晶面與(0004)晶面強度相當的強，因此可在 Ge 基材所成長的 ZnO 薄膜為高結晶性的織構。

由圖二的 PL(Photoluminescence)光譜的量測也可以發現 ZnO 的能隙約 3.26 e.V。圖三為 AFM(atomic force microscopy)的掃描圖，可見其晶粒相當均勻，且 Ar/O<sub>2</sub> =20/8 sccm，蒸鍍 10 min，及 Ar/O<sub>2</sub> =20/8 sccm，蒸鍍 20 min 試片之表面粗糙度(roughness)分別為 3.972nm 及 5.976nm。

可見 ZnO 在 Ge 基板上有好的結晶性。可以成長品質良好且具有高優選方向的織構的 ZnO 薄膜。

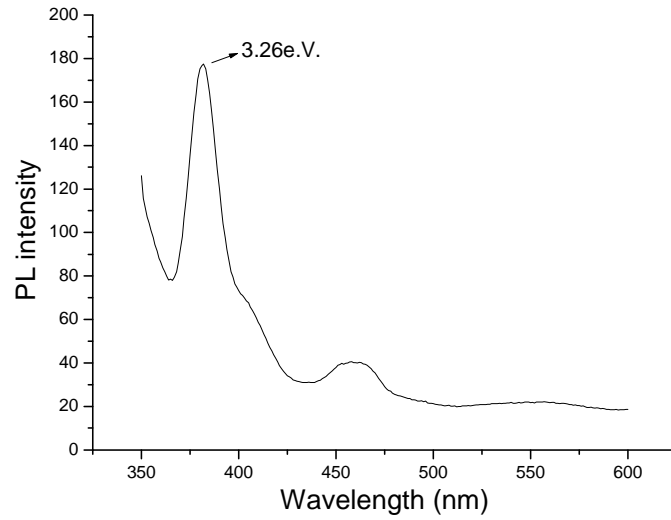
II、使用準分子雷射(pulsed laser deposition, PLD)在 Si(111) 及 Ge(111)-鍍基板-上鍍得氧化鋅薄膜:

改變基板溫度時，由圖四(a) Ge(111)基板溫度為 600°C 時, ZnO 薄膜的結晶非常不好；(b) 在 Ge(100) 基板上所的之薄膜品質也不好。改變基板溫度至 400°C 時，如圖五所示, ZnO 薄膜在 Ge(111)基板的結晶性很好，(a)其(0002)晶面與(0004)晶面強度相當的強，(b)由 A F M 可得表面粗糙度為 14.06 nm，且顆粒明顯。

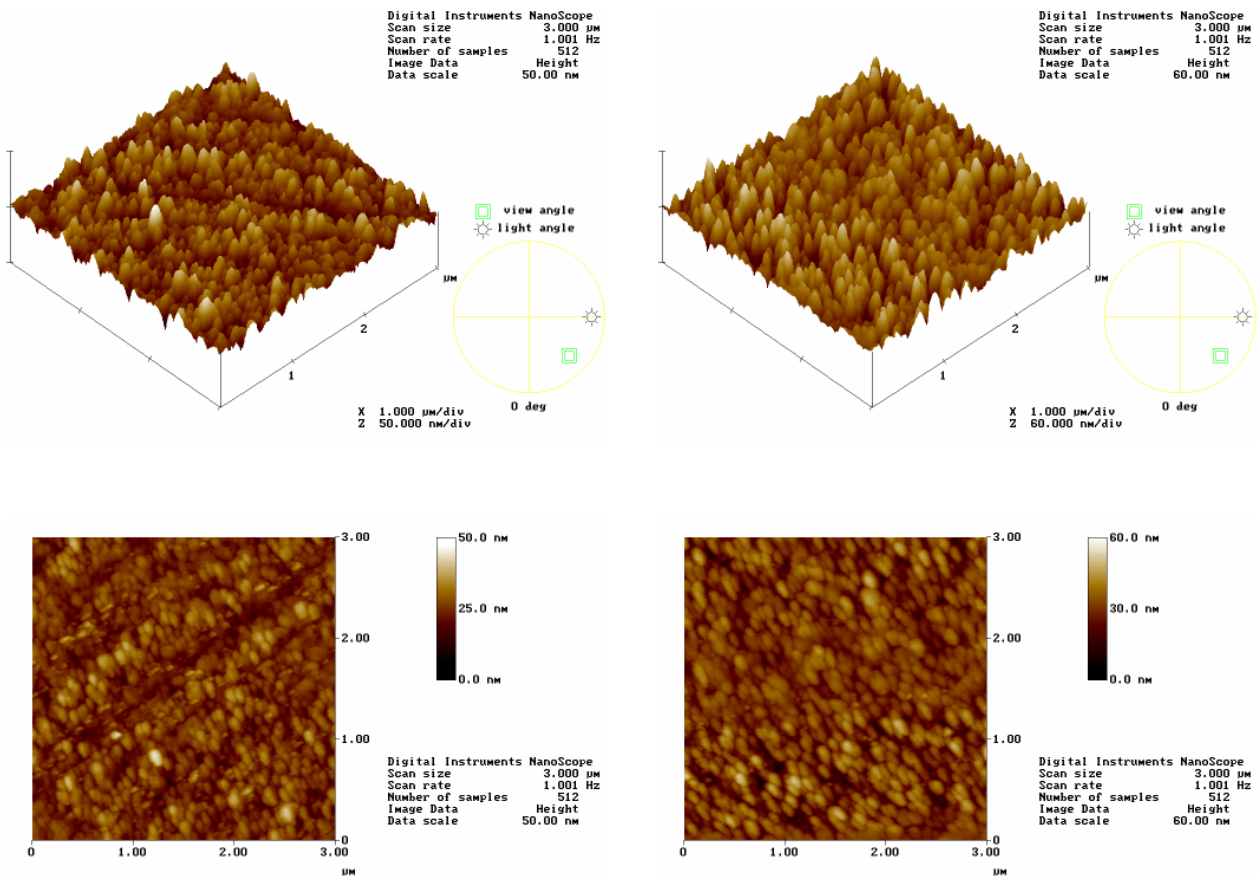


圖一：不同的 Ar/O<sub>2</sub> 流量的比例所蒸鍍出來的氧化鋅薄膜的 XRD pattern，均顯示 preferred C-orientation；(a)~(d)的條件如下：

- (a) Ar/O<sub>2</sub> =20/8 sccm，蒸鍍 10 min
- (b) Ar/O<sub>2</sub> =20/8 sccm，蒸鍍 20 min
- (c) Ar/O<sub>2</sub> =25/0 sccm，蒸鍍 15 min；再加 Ar/O<sub>2</sub> =25/10 sccm；蒸鍍 25 min
- (d) Ar/O<sub>2</sub> =20/0 sccm，蒸鍍 15 min；再加 Ar/O<sub>2</sub> =20/8 sccm；蒸鍍 25 min
- (e) Ar/O<sub>2</sub> =15/0 sccm，蒸鍍 15 min；再加 Ar/O<sub>2</sub> =15/6 sccm；蒸鍍 25 min

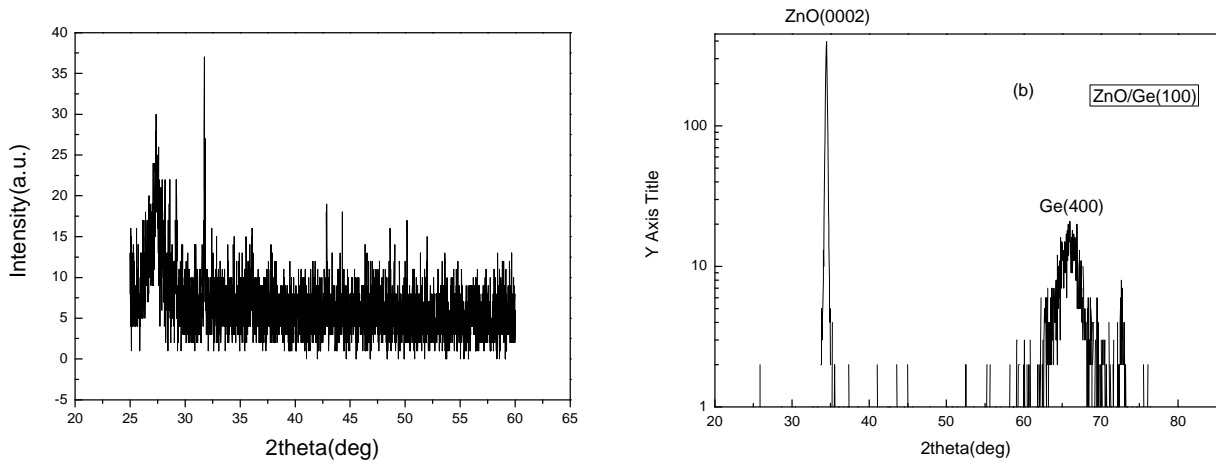


圖二、PL(Photoluminescence)光譜的量測也可以發現主峰約 3.26 e.V

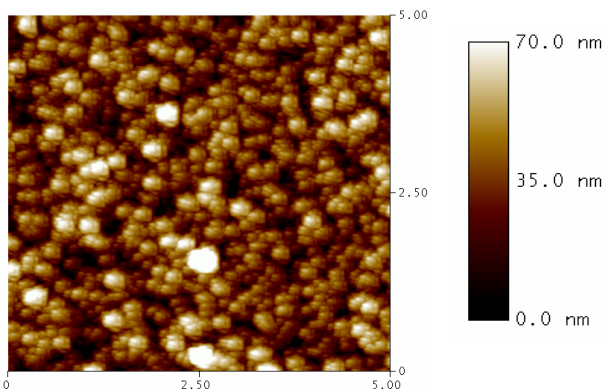
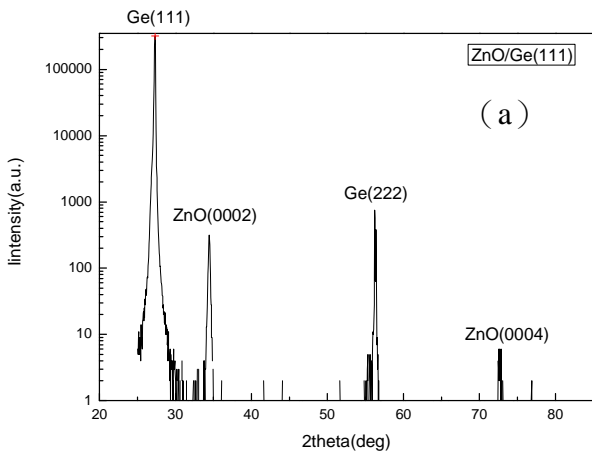


圖三：試片的 AFM 圖：右邊為 (a)  $\text{Ar}/\text{O}_2 = 20/8$  sccm，蒸鍍 10 min 之 試片，roughness=5.976 nm；左邊為 (b)  $\text{Ar}/\text{O}_2 = 20/8$  sccm，蒸鍍 20 min 之 試片，roughness=3.9725.976 nm。





圖四、(a) 基板溫度為 600°C 時, ZnO 薄膜的結晶非常不好 ; (b) 在 Ge(100) 基板上所之薄膜品質也不好



(b)

圖五、基板溫度為 400°C 時, ZnO 薄膜的結晶性很好, (a) 其(0002)晶面與(0004)晶面強度相當的強, (b) 由 A F M 可得表面粗糙度為 14.06 nm。

## 六、計畫成果自評部份

完成雷射蒸鍍具有優選方向之 ZnO 薄膜於鍍基板之鍍膜、分析與性質測量。  
並找到蒸鍍溫度以 400°C 較 600°C 佳。然而,尚未找到最佳之製程條件,以提高氧化鋅薄膜之結晶特性。期待其 rocking curve 之半高寬更下降。

### 參考文獻

1. D.C. Look, Recent advances in ZnO materials and devices, *Materials Science and Engineering B80* (2001) 383–387.
2. S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo and T. Steiner, Recent progress in processing and properties of ZnO, *Superlattices and Microstructures*, 34 (2003) 3-32.
3. S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo, and T. Steiner, Recent advances in processing of ZnO, *J. Vac. Sci. Technol. B* 22, 932 (2004)
4. S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo and T. Steiner, Recent progress in processing and properties of ZnO, *Progress in Materials Science*: 50 (2005) 293-340.
5. D.C. Look, Electrical and optical properties of p-type ZnO, *Semicond. Sci. Technol.* 20(2005) S55-S61.
6. R. L. Hoffman et al., ZnO-based transparent thin-film transistors, *Applied Physics Letters* 82, 733 (2003)
7. T. Minami, Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes, *Semicond. Sci. Technol.* 20(2005) S35-S44.
8. 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.
9. B K Meyer, J Sann, D m Hofmann, C Neumann, A Zeuner, Shallow donors and acceptors in ZnO, *Semicond. Sci. Technol.* 20(2005) S62-S66.
10. J Nause, B nemeth, Pressurized melt growth of ZnO boules, *Semicond. Sci. Technol.* 20(2005) S45-S48.
11. T Makino, Y Segawa, M Kawasaki, H Koinuma, Optical properties of excitons in ZnO-based quantum well heterostructures, *Semicond. Sci. Technol.* 20(2005) S78-S91.
12. T Fukumura, H Toyosaki, Y Yamada, Magnetic oxide semiconductors, *Semicond. Sci. Technol.* 20(2005) S103-S111.
13. K. Maeda, M. Sato, I. Niikura, Tsuguo Fukuda, Growth of 2 inch ZnO bulk single crystal by the hydrothermal method, *Semicond. Sci. Technol.* 20(2005) S49-S54.
14. S F Chichibu, A Uedono, A Tsukazaki, T Onuma, M Zamfirescu, A Ohtomo, A Kavokin, G Cantwell, C W Litton, T Sota, M kawasaki, Exciton-polariton spectra and limiting factors for the room-temperature photoluminescence efficiency in ZnO, *Semicond. Sci. Technol.* 20(2005) S67-S77.

15. I H Inoue, Electrostatic carrier doping to perovskite transition-metal oxides, *Semicond. Sci. Technol.* 20(2005) S112-S120.
16. T Kamiya<sup>1</sup>, Hideo Hosono, Creation of new functions in transparent oxides utilizing nanostructures embedded in crystal and artificially encoded by laser pulses, *Semicond. Sci. Technol.* 20(2005) S92-S102.,
17. Gyu-Chul Yi, C. Wang, W.I. Park, ZnO nanorods: synthesis, characterization and applications, *Semicond. Sci. Technol.* 20(2005) S22-S34.
18. L. G. Wang and Alex Zunger, Cluster-Doping Approach for Wide-Gap Semiconductors; The Case of p-Type ZnO, *Phys. Rev. Lett.*, 90(2003), 256401.
19. K. Miyamoto, M. Sano, H. Kato, T. Yao, High-electron-mobility ZnO epilayers grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy, *Journal of Crystal Growth* 265 (2004) 34–40.
20. W.I. Park, S-J. An, G.C. Yi, H.M. Jang, Metal-organic vapor phase epitaxial growth of high-quality ZnO films on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(001), *J. Mater. Res.*, 16 (2001) 1358-1362.
21. W.T. Gruber, K. Thonke, R. Sauer, R. Kling, C. Kirchner, H. Rössler, ZnO metal–organic vapor phase epitaxy: present state and prospective applications, *J. Alloys and Compounds* 371 (2004) 77–81.
22. C.W. Lin, T.Y. Cheng, L. Chang, and J. Y. Juang, Chemical Vapor deposition of zinc oxide thin films on Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si substrates, *Phys. Stat. Sol. (c)* 1, No.4, 851-855(2004).
23. T. A. Ohtomo, M. Kawasumi, T. Makino, C.H. Chia, Y. Segawa, H. Koinuma, Emission from the higher-order excitons in ZnO films grown by laser molecular-beam epitaxy, *Appl. Phys. Lett.*, 84(2004), 3858-3860 .
24. D. P. Norton, Y. W. Heo, M. P. Ivill, K. Ip, S. J. Pearton, M. F. Chisholm, and T. Steiner, ZnO: growth, doping & processing, *Materials Today*, Volume: 7, Issue: 6, June, 2004, pp. 34-40
25. Th. Gruber, C. Kirchner, R. Kling, F. Reuss, A. Waag, F. Bertram, D. Forster, J. Christen, M. Schreck, Optical and structural analysis of ZnCdO layers grown by metalorganic vapor-phase epitaxy, *Applied Physics Letters*, 83 (2003) 3290–3292.
26. S. Rivillon, Y.J. Chabal, F. Amy, A. Kahn, Hydrogen passivation of germanium (100) surface using wet chemical preparation, *APPLIED PHYSICS LETTERS* 87, 253101 (2005).

# 行政院國家科學委員會補助國內專家學者出席國際學術會議報告

2006 年 月 日

附件三

|  |   |              |                       |
|--|---|--------------|-----------------------|
| 報告人姓名  | 梁美惠   | 服務機構<br>及職稱  | 中華大學 通識中心             |
| 時間<br>會議<br>地點   | 2006 OCT 3-6<br>德國 Giessen University   | 本會核定<br>補助文號 | NSC 95-2221-E-216-038 |
| 會議<br>名稱   | (中文)第四屆氧化鋅暨其相關材料國際研討會<br>(英文)The 4 <sup>th</sup> International Workshop on ZnO and Related Materials  |              |                       |
| 發表<br>論文<br>題目   | (中文)<br>(英文)1. Growth and structure analysis pulsed-laser deposited ZnO epitaxial film on R-plane Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> substrate<br>2. Growth and characterization of epitaxial ZnO on Yttria-stabilized zirconia |              |                       |
| 報告內容應包括下列各項：<br>一、參加會議經過<br><p style="margin-left: 40px;">因為10月1日到10月10日正是德國法蘭克福德的車展期間，機票幾乎全滿，因此搭乘國泰航空由台灣搭機抵達德國法蘭克福，再由法蘭克福往北抵達 Giessen。</p> 二、與會心得<br><p style="margin-left: 40px;">此次大會將議程的主題分為 Growth、Characterization、Nanostructures、p-doping、Ferromagnetism 和 Devices+processing。發表的論文包括來自美國、歐洲各國、中國大陸、日本、韓國 ....等世界各地有關 ZnO 材料及其相關課題的研究。在緊湊的議程中，除了口頭的論文發表外，還有大量的海報論文。</p> |   |              |                       |

由於 ZnO 的寬能隙半導體特性，在光電元件、高頻及高功率元件的應用極被看好，配合元件的應用需求，磊晶薄膜的成長一直是一個重要的課題。成長薄膜的方法包括分子束磊晶(MBE: molecular beam epitaxy)、脈衝雷射沉積(PLD: pulsed laser deposition), 射頻濺鍍法(RF-Sputtering), 化學噴霧法(chemical spray pyrolysis), 金屬有機化學氣相沉積法(MOCVD: Metal-Organic chemical vapor deposition), catalyst-assisted vapor transport, Sol-gel technique... 等。

原子沉積法(ALD: atomic layer deposition)亦屬 CVD 反應，不同之處在於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，除此之外其前驅物彼此之間的反應性通常比一般 CVD 來的高，即反應所需活化能較小，故一般製程較低溫。

除了薄膜外，ZnO 塊材及單晶的製程也很重要。在製程上需要克服 ZnO 的高熔點(1975°C)，及在熔點溫度時具有高的蒸氣壓( $P_{ZnO}=1.06$  bar)。商品化的產品已經具有相當好的特性，目前 Tokyo Denpa(TD) 以 hydrothermal method 製作的 ZnO 2-inch wafer，其(002) 面的 rocking curve 的半高寬可達 18 arcsec，而 dislocation density 為  $80\text{ cm}^{-2}$ 。

作為光電元件的材料，除了電的特性外，ZnO 薄膜的光學特性也是一個重要的課題。Band structure 的討論也是這次研討會一個重要課題。EL、PL... 等特性的探討及載子來源的討論都受到相當的重視。

在元件方面，有 HEMT (high electron mobility transistor)、ZnO Schottky diod、ZnO-based LED、Capacitors、Ozone sensing 和 Spintronics 等有關氧化鋅的應用。除此之外，還有如下之課題。

透明導電體(Transparent conductive oxide, TCO):藉由摻雜的方式獲得高導電且高穿透率氧化鋅化合物。表面聲波元件(surface acoustic wave, SAW):氧化鋅晶體在 C 軸的兩端一端是氧平面、另一端是鋅平面，因此單晶氧化鋅在 c 軸方向具有極性，具有高壓電效應。應用在濾波器、延遲線路、諧振器、氧氣偵測器等。短波長半導體雷射: 發光二極體(light emitting devices, LEDs)與雷射二極體(laser diodes, LDs)，氧化鋅在室溫下具有相當寬的能隙(band gap, 3.37eV)，與其他合金  $Mg_xZn_{1-x}O$ 、 $Zn_{1-x}Cd_xO$  做調配其範圍可以拉大到 3eV-4.5eV；高激子結合能，利用超晶格技術更可以從 60meV 提高到 100meV。相較於其他材料具有更高的激子能，如: GaN 25meV、ZnSe 22meV、ZnS 40meV。而且大面積氧化鋅基底可以獲得。除此之外，因為氧化鋅為金屬氧化物相較於氮化物與硒化物具有較好的熱穩定性與抗氧化性。

報告內容應包括下列各項：

在元件方面，有 HEMT (high electron mobility transistor)、ZnO Schottky diod、ZnO-based LED、Capacitors、Ozone sensing 和 Spintronics 等有關氧化鋅的應用。除此之外，還有如下之課題。

透明導電體(Transparent conductive oxide, TCO):藉由摻雜的方式獲得高導電且高穿透率氧化鋅化合物。表面聲波元件(surface acoustic wave, SAW):氧化鋅晶體在 C 軸的兩端一端是氧平面、另一端是鋅平面，因此單晶氧化鋅在 c 軸方向具有極性，具有高壓電效應。應用在濾波器、延遲線路、諧振器、氧氣偵測器等。短波長半導體雷射:發光二極體(light emitting devices, LEDs)與雷射二極體(laser diodes, LDs)，氧化鋅在室溫下具有相當寬的能隙(band gap, 3.37eV)，與其他合金  $Mg_xZn_{1-x}O$ 、 $Zn_{1-x}Cd_xO$  做調配其範圍可以拉大到 3eV-4.5eV；高激子結合能，利用超晶格技術更可以從 60meV 提高到 100meV。相較於其他材料具有更高的激子能，如: GaN 25meV、ZnSe 22meV、ZnS 40meV。而且大面積氧化鋅基材可以獲得。除此之外，因為氧化鋅為金屬氧化物相較於氮化物與硒化物具有較好的熱穩定性與抗氧化性。

P型氧化鋅元件:目前仍在探討的議題，一些研究團隊提出以氮、砷、磷、鈷、錳參雜入氧化鋅而具有P型性質，進而應用在p-n半導體上。但是目前的成長技術仍是有待商榷的，可靠的p型氧化鋅仍是個未定數。因此，攻克p型ZnO是目前擺在世界各國科學家的重要課題，是研制電注入p-n結型ZnO器件必須解決的難點。其原因在於氧化鋅本身的缺陷(native defects)或氫雜質或氧缺陷會自我中和(self-compenstate)摻雜原子。

除了發表之論文外，參展廠商中也有一些不錯的材料可供使用。例如  $ScAlMgO_4$ (簡稱SCAM) 試片的表面處理相當不易。但又廠商提供較易處理之該試片。

在本次大會中，同時可以見到在ZnO 領域相當突出的學者，如 David C. Look等人，藉此機會親身向其請教一些問題。

### 三、考察參觀活動(無是項活動者省略)

### 四、建議

宜多參加國際研討會，可以與世界各地之學者進行當面的討論

五、攜回資料名稱及內容

論文摘要之論文集一本

六、其他

