

奈米二氧化銅鐵薄膜之結構與光學性質研究

賴郁昇 游瑞松

亞洲大學光電與通訊學系

台中市霧峰區柳豐路 500 號

摘要

本研究利用溶膠-凝膠法製備奈米CuFeO₂薄膜，研究薄膜之奈米結構及光學特性，初始薄膜為Cu-Fe-O非晶質，經由650°C退火後薄膜轉變成單一相CuFeO₂，並無雜質相成份存在，CuFeO₂之表面均方根粗糙度為3.49 nm，薄膜為多邊形之表面形貌結構，場發射掃描式電子顯微鏡(FESEM)量測顯示薄膜厚度為80 nm，CuFeO₂薄膜為透明導電半導體，在波長800 nm材料的透光率為52%，CuFeO₂薄膜的直接能隙為3.73 eV。

關鍵詞：溶膠－凝膠法，薄膜，奈米結構，半導體

Structure and Optical Properties of Nanometer CuFeO₂ Thin Film

Yu-Sheng Lai and Ruei-Sung Yu

Department of Photonics and Communication Engineering, Asia University

500, Lioufeng Rd., Wufeng, Taichung 41354, Taiwan

ABSTRACT

In this study, correlations between the nanostructure and optical properties of CuFeO₂ thin film are discussed. Cu-Fe-O materials were prepared by sol-gel method. The as-deposited film was amorphous phase. After annealing at 650 °C, the film transferred to single structure CuFeO₂, and without impurity phase. The root mean square roughness value of CuFeO₂ was 3.49 nm. CuFeO₂ had a polygonal-like surface appearance. The film's thickness was 80 nm that observed by FESEM. CuFeO₂ is a semiconductor which exhibits transparency and conductivity. CuFeO₂ had a direct band gap of 3.73 eV and transmittance of 52 % at 800 nm.

Key Words: sol-gel method, thin film, nanostructure, semiconductor

一、前言

透明導電氧化物可分為n型及p型材料，n型材料諸如ITO、ZnO以及SnO₂，它的主要載子是電子；另外一方面，p型透明半導體氧化物主要的材料為銅基三元氧化物(Copper-based oxides)，諸如CuAlO₂、CuFeO₂、CuCrO₂、CuInO₂以及CuGaO₂，這些p型半導體氧化物皆為赤銅鐵礦結構(Delafossite structure)。近年來，p型透明導電氧化物逐漸地被受重視，主要的原因是在二極體透明元件製備上，銅基三元氧化物為不可或缺之材料。目前，CuAlO₂及CuCrO₂為最廣泛研究的p型透明氧化物材料，然而，CuFeO₂是繼上述的材料之後具有開發潛力的p型氧化物半導體之一。在CuFeO₂製程上，可使用的方法有脈衝雷射法[1]、射頻濺鍍法[2]、固態反應法[3]以及浮融帶長晶法[4、5]。

二、實驗方法

本研究主要是利用溶膠-凝膠法(sol-gel method)，並且使用旋轉塗佈機製備薄膜，然後試片置於管狀爐中退火650 °C，恆溫4小時，分別研究薄膜晶體結構，量測薄膜表面形貌、表面粗糙度均方根值以及斷面結構，並且分析薄膜光學性質。

三、結果與討論

圖 1 為 Cu-Fe-O 薄膜 XRD 繞射分析，研究顯示未經 650°C 退火的(初始沉積)薄膜為非晶質，非晶質材料為銅、鐵及氧原子並無規律的排列，組成原子為均勻無次序堆積，這是非晶質狀態特徵。650°C 退火薄膜後可以得到單一相之 Delafossite CuFeO₂，沒有其他相成分的存在，薄膜在化學成分、退火溫度、退火時間均控制得宜，才能使得材料相變化為單一相。

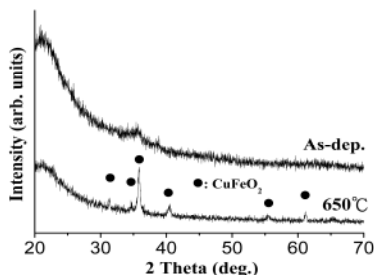


圖 1. Cu-Fe-O 薄膜 X 光繞射。

使用原子力顯微鏡分析薄膜表面狀態及量測均方根值，圖 2a 為初始沉積(未經 650°C 退火前)薄膜表面，二維結構圖顯示薄膜為多邊形的表面形貌，圖 2b 為三維立體結構圖，亦可發現表面具備有多邊形狀態之立體形貌，量測初始沉積的表面粗糙度為 3.06 nm。

薄膜退火於 650°C 恆溫 4 小時之後結晶成為赤銅鐵礦結構，其表面狀態亦發生相當程度的改變。如圖 2c 二維圖所示與初始沉積的結構不太相同，薄膜表面形成較為粗糙。如圖 2d 亦可證實薄膜表面變得較為粗糙不平整，粗糙度均方根值上升至 3.49 nm。原子力顯微鏡之量測證實當退火溫度較高時，薄膜表面結晶狀態有所改變，粗糙度(RMS 值)變得較高。

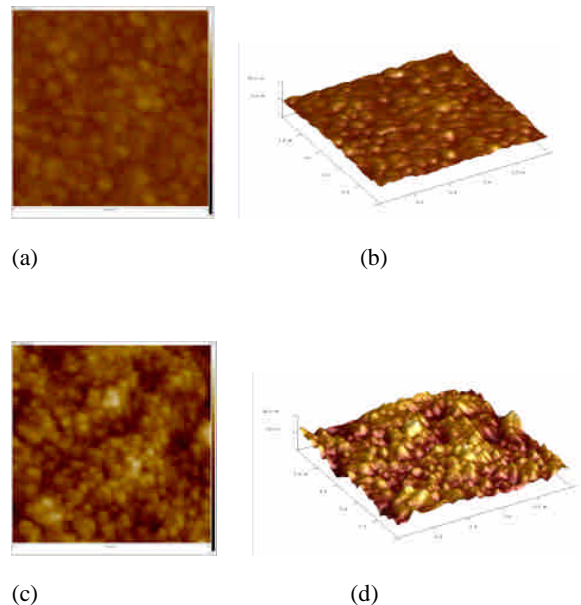
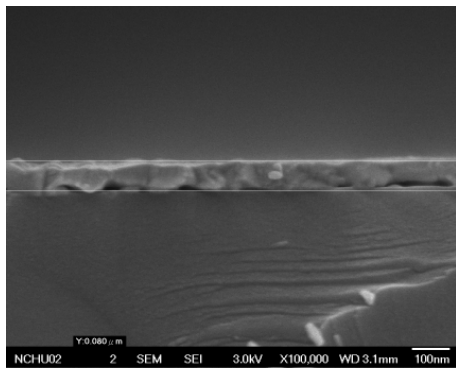
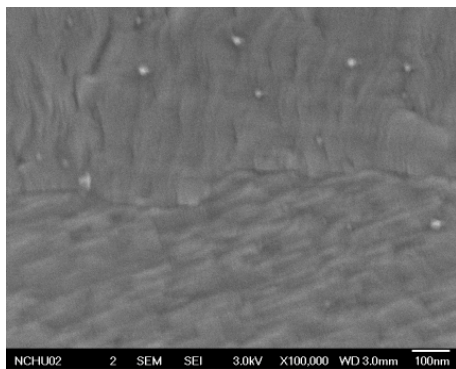


圖 2. 原子力顯微鏡分析初始沉積退火前 (a).薄膜表面二維結構 (b). 三維立體結構；薄膜退火於 650°C 恆溫 4 小時之(c).二維表面結構 (d).三維立體結構。

使用掃描式電子顯微鏡觀察 CuFeO₂ 薄膜之斷面結構，圖 3a 為二次電子影像(SEI)之斷面結構，量測薄膜的厚度為 80 nm，本研究的 CuFeO₂ 屬於奈米尺寸薄膜。經由 650 °C 退火後的薄膜斷面上方結構緻密，亦可觀察到因退火後由於薄膜緻密堆積，多餘空間造成之孔洞(Void)，這些孔洞位於薄膜斷面下方結構，在薄膜與玻璃基材交界處；利用二次電子影像觀察表面結構如圖 3b 所示，由圖中顯示薄膜表面為緻密的結構。



(a)



(b)

圖 3. FESEM 之 CuFeO₂ 薄膜 (a)斷面結構(b)表面結構。

使用光學量測儀(UV-vis)量測薄膜透光率，圖 4 顯示初使沉積薄膜有較高的透光率。650°C 退火的 CuFeO₂ 薄膜透光率下降，這可能是因為薄膜表面粗糙度較高造成光學散射，此外，亦因為結晶後之晶界所造成的光學散射；CuFeO₂ 薄膜的透光的起始波長約為 280 nm，而非晶質薄膜之透光起始的波長約在 350 nm。本研究顯示可見光波段 400 nm~800 nm，CuFeO₂ 的透光率約 25%~52% 範圍，在可見光 800 nm 薄膜的透光率約在 52%，薄膜透光程度與文獻報導之透光程度相符，薄膜透光率的提升是我們研究的下一個重點，期盼能有好的透光率來達成高效能之 p-n 二極體之特性。

利用量測之 CuFeO₂ 的透光率，配合使用公式 $(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g)$ 的量測繪圖可以鑑定出 CuFeO₂ 薄膜的直接能隙，圖 5 為量測 650°C 退火的 CuFeO₂ 直接能隙為 3.73 eV，這個能隙值與文獻報導之數值接近。

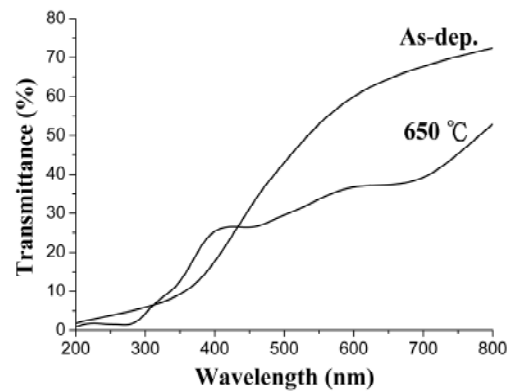


圖4. Cu-Fe-O薄膜透光率。

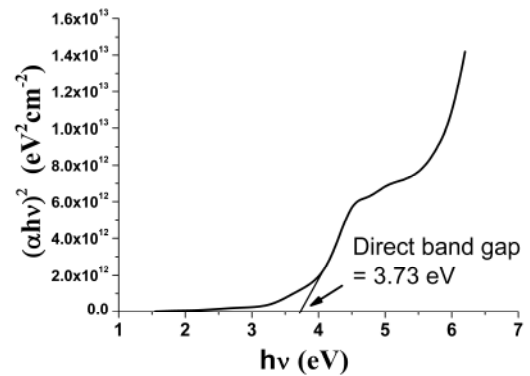


圖5. 繪圖量測CuFeO₂薄膜直接能隙。

四、結論

利用溶膠-凝膠法可以在非真空條件下製備 CuFeO₂ 薄膜，並且製程費用少；使用 X 光繞射(XRD)、原子力顯微鏡(AFM)、場發射式掃描電子顯微鏡(FESEM)以及 UV-vis 光譜儀對薄膜作深入研究探討；本研究成功製備 CuFeO₂ 半導體薄膜，薄膜為奈米級尺寸結構，由於 CuFeO₂ 組成為非貴金屬元素並且無毒性、材料便宜，所以 CuFeO₂ 是具有開發潛力與應用的 p 型半導體。

參考文獻

1. S. Z. Li, J. Liu, X.Z Wang, B. W. Yan, H. Li, J.-M. Liu (2012) Epitaxial growth of delafossite CuFeO₂ thin films by pulse laser deposition. *Physical B*, 407, 2412-2415.
2. A. Barnabé, E. Mugnier, L. Presmanes, Ph. Tailhades (2006) Preparation of delafossite CuFeO₂ thin films by rf-sputtering on conventional glass substrate. *Materials letters*, 60, 3468-3070.

3. E. Mugnier, A. Barnabé, P. Tailhades (2006) Synthesis and characterization of $\text{CuFeO}_{2+\delta}$ delafossite powders *Solid State Ionics*, 177, 607-612.
4. T. R. Zhao, M. Hasegawa, M. Koike, H. Takei, (1995) Crystal growth of CuFeO_2 by the floating-zone method. *Journal of Crystal Growth*, 148, 189-192.
5. T. R. Zhao, M. Hasegawa, M. Koike, H. Takei, (1995) Growth and characterization of CuFeO_2 single crystals. *Journal of Crystal Growth*, 154, 322-328.