

# 以反應性氣體氮射頻濺鍍成長氧化鋅薄膜之拉曼光譜 研究

陳學賢<sup>1</sup> 張文福<sup>2</sup> 宋皇輝<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> 大葉大學材料科學工程學系

<sup>2</sup> 大葉大學電機工程學系

彰化縣大村鄉學府路 168 號

## 摘要

利用 99.99% 的氧化鋅粉體製成靶材，以磁控濺鍍系統，利用針閥控制氬氣與氮氣比例，透過濺射原子與氮氣化合後沉積於基板表面，製備摻氮氧化鋅(ZnO:N)薄膜。所成長氧化鋅薄膜經 XRD 確認主要為 *c* 軸垂直於基板平面的六角纖鋅礦相，並觀察探討摻氮對氧化鋅薄膜導電機制的影響。發現室溫下所製備 ZnO:N 導電特性皆為 *n* 型，而鍍膜時提高基板至 200°C、300°C 則可使導電特性呈現 *p* 型。進而分析導電特性與拉曼譜線的關聯，發現導電特性明顯影響 575  $\text{cm}^{-1}$  的相對強度。

**關鍵詞：**拉曼光譜，氧化鋅摻氮，射頻磁控濺鍍，*p* 型導電性

## Study of Raman Spectrum of ZnO Thin Films Deposited by RF Magnetron Sputtering with N<sub>2</sub> Reactive Gas

HSUEH-HSIEN CHEN<sup>1</sup>, WEN-FU CHANG<sup>2</sup>, HUANG-HUEI SUNG<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Department of Materials Science and Engineering, Da-Yeh University,

<sup>2</sup>Department of Electrical Engineering, Da-Yeh University

Dacun Changhua 51591, Taiwan

### ABSTRACT

The N-doped zinc oxide (ZnO:N) thin films were prepared by *rf* magnetron sputtering with the target made by 99.99% zinc oxide powder. The ratio of argon and nitrogen is controlled by a needle valve. The nitrogen atom is expected to dope into zinc oxide during sputtering process. The XRD data confirmed that the deposited ZnO:N thin film is the wurtzite phase with *c*-axis perpendicular to the substrate plane. The effects of the reactive nitrogen to the ZnO thin-film on conductive mechanism were also investigated. The results show that the ZnO:N thin films prepared under room temperature are *n*-type conductivity, and become *p*-type conductivity when the substrate was heated to 200 °C or 300 °C during the sputtering process. Comparing the correlation between Raman spectra and conductivity, we found that the relative strength of 575  $\text{cm}^{-1}$  indicate the electrical conductivity.

**Key words:** Raman spectra, N-doped zinc oxide, *rf* magnetron sputtering, *p*-type conductivity

## 一.前言

氧化鋅(ZnO)是一種六角纖鋅礦晶體結構的 II-VI 族半導體材料，其光學薄膜是一種透明且導電的氧化物(TCO)，TCO 薄膜在可見光區具有良好的透光性、紫外光吸收性能和低電阻率的特性，被廣泛的應用在平面顯示器、抗靜電塗料、觸控面板等器件上具有良好的發展前景。此外氧化鋅是一種寬能隙的半導體材料，室溫下能帶隙約為 3.3 eV，激子束縛能高達 60 meV，這與氮化鎵(GaN)相比在激子束縛能、介電常數以及化學穩定性都更具優勢，且氧化鋅的原料充足、低成本、不具毒性的特點是成為新一代製作發光器件和紫外光電元件的材料。

因為 ZnO 本質性缺陷的關係，所以未摻雜的 ZnO 大都是 *n* 型半導體[1]，ZnO 薄膜導電與光學性質會因為化學計量比及摻雜的雜質性質不同的物理特性，並決定其為絕緣薄膜或半導體薄膜。未摻雜的 ZnO 薄膜在使用上性質不穩定，原因是對氧原子的化學吸附及脫附能力有關，而且其導電性質與製備方法有關，摻雜後的 ZnO 薄膜有非常穩定的導電及光學性質，因此常被應用於光電元件上[2]。

以改善 ZnO 電性及製備低電阻率 *p*-type ZnO，實現透明導電氧化物光電元件為目標。首要必須解決的問題為 *p*-type ZnO 的摻雜，目前已有多位學者為 *p*-type ZnO 的摻雜而努力，以第 I 族或第 V 族元素進行摻雜[3-4]，但摻雜 *p*-type 半導體的電性具多重困難性，例如本質缺陷的低生成能[5]、低溶解度的摻雜[6]及需抑制氧化鋅自我補償的機制等，都是製備 *p*-type ZnO 的一大阻礙。

因此瞭解摻入元素是取代 ZnO 中的 Zn 或 O 形成鍵結，亦或是累積於晶界中等，對製備 *p*-type ZnO 是所必要的知識，可藉由拉曼散射譜線判斷。拉曼散射的發生當光入射至介質時，由於介質分子本身振動或轉動，造成入射光子和介質分子之間發生能的交換，使得散射光的頻率發生改變；所以入射光和散射光之間頻率的變化可視為入射光子和散射分子間的能量交換，只和介質本身的結構、鍵結、振動能級、轉動能級...等特性有關，而與入射幅射的頻率無關。故藉由拉曼效應可以有效的研究分子結構，分子振動能級、轉動能級，分子中各種功能基或化學鍵位置的確定，以及複雜混合分子定量分析的一種重要方法[7]。

在本研究中以 N<sub>2</sub> 摻入 ZnO 中，嘗試製備 *p*-type ZnO 薄膜。成長 ZnO 薄膜有化學氣相沉積(CVD) [8]、等離子束磊晶法(P-MBE) [9]、磁控濺鍍法[10]、熱氣氧化法[11]等方式。

在這些沉積方法中，有些必須在 300 ~ 500 °C 不等的高溫環境成長，使得基板選擇上受到限制，透過磁控濺鍍法沉積具有在低溫環境下成長、高速且均勻成長的優勢。並配合拉曼光譜儀分析氮原子進入氧化鋅晶體的情況，並針對不同摻氮氣氛下成長的 ZnO 薄膜所呈現的性質進行分析討論。

## 二.實驗方法

本實驗中採用單靶磁控射頻濺鍍系統沉積氧化鋅磊晶薄膜，靶材採用氧化鋅粉體(99.99%)壓錠燒結製成，實驗首先經由抽氣系統中機械幫浦及擴散幫浦將腔體抽至高真空(4×10<sup>-5</sup> torr)以下，避免有其餘的氣體雜質存在，並通入氬氣(Ar)與摻雜氣體(N<sub>2</sub>)分壓固定在 40 mtorr，控制射頻電源供應器輸出功率為 100 W，濺鍍時間為 2 小時，分別控制氮氣百分比為(0%、0.5%、25%、37.5%、50%、100%)，製備氮氧化鋅(ZnO:N)薄膜，探討矽基板在不同溫度以及不同參數下薄膜的變化。

實驗中透過粉末 X 光繞射分析儀(XRD)分析不同氮分壓氮氧化鋅薄膜的磊晶方向及結晶性，並利用霍爾量測以及拉曼光譜儀觀察導電特性與拉曼譜線變化關係。

## 三.結果與討論

第一步我們使用粉末 X 光繞射分析儀分析 ZnO:N 薄膜，在不同摻氮分壓下的結晶性。藉由 XRD 觀察在不同摻氮分壓下成長薄膜的結晶特性及磊晶方向比較，得知即使摻雜氮氣量不同，對於結晶特性及磊晶方向並不受其影響。我們將不同摻氮係數成長 ZnO:N 薄膜中的 ZnO:N(002)強度除以 Si(004)K<sub>β</sub>做歸一化(normalized)處理，不同摻氮氣氛下成長 ZnO:N 薄膜沉積於基板上的 XRD 繞射圖，如圖 1。並且觀察到在氮摻雜 37.5%時，有最大的相對強度，如表 1。

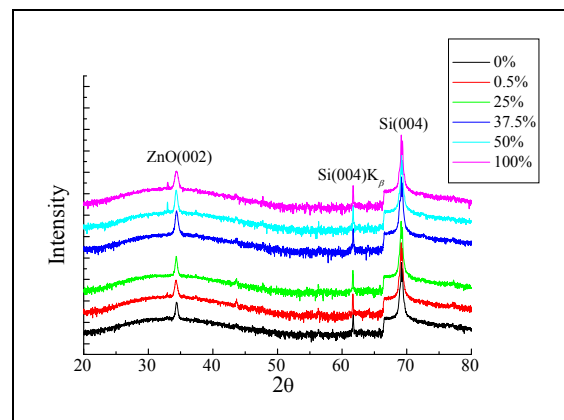


圖 1 不同摻氮氣氛下 ZnO:N 薄膜成長 XRD 繞射圖

表 1 不同摻氮氣氛下 ZnO:N 薄膜成長的相對表

氮分壓比(%)	0	0.5	25	37.5	50	100
ZnO <sub>(002)</sub> /Si <sub>(004)</sub> Kβ	3.4	4.5	4.5	6.7	5.1	4.7

表 2 不同摻氮氣氛下成長 ZnO:N 薄膜拉曼光譜相對強度

氮分壓比	0.5%	25%	37.5%	50%	100%
Raman (272/435)	2.04	1.18	1.98	2.07	2.65
Raman (575/435)	7.13	6.09	4.08	8.12	6.45

透過拉曼光譜量測，扣除基板訊號後，在 272、435 及 575 cm<sup>-1</sup> 發現到明顯的散射峰，其中 272、575 cm<sup>-1</sup> 在未摻雜的 ZnO 上較不明顯，如圖 2。因 C<sub>6v</sub> 對稱群的纖鋅礦 ZnO，具有拉曼活性聲子 E<sub>2</sub>(Low)、E<sub>2</sub>(High)、A<sub>1</sub>(TO)、A<sub>1</sub>(LO)、E<sub>1</sub>(TO)和 E<sub>1</sub>(LO)模式，其中 E<sub>2</sub>(High)與 A<sub>1</sub>(LO)散射峰 437 與 574 cm<sup>-1</sup>，位置和本實驗中觀察到的 435 與 575 cm<sup>-1</sup> 散射峰非常接近。而文獻[3,12,13]在未摻雜氮的 ZnO 樣品中均於 435 cm<sup>-1</sup> 附近觀察到與氧原子相關的振動模態 E<sub>2</sub>(high)，而本實驗中 435 cm<sup>-1</sup> 散射峰亦與鍍膜過程氮氣的氣氛無明顯關聯，因此可將此視為 ZnO 薄膜本質性的指標。相對的 575 cm<sup>-1</sup> 處的散射峰似乎是對應 ZnO 的 A<sub>1</sub>(LO)模式，如在 Wang 等人[14]在研究 ZnO:N 論文中將其實驗結果中的 582 cm<sup>-1</sup> 解釋為 A<sub>1</sub>(LO)模式，但在 A. Kaschner 等人[15]，利用背向散射架構的拉曼光譜儀量測了 ZnO:N 薄膜的交叉極化光譜，得到有五種模式 275、510、582、643 以及 856 cm<sup>-1</sup> 不屬於 ZnO 結構亦不屬於基板的散射峰，為氮摻雜引入的局域振動模態(local vibration modes, LVMs)，由於 A<sub>1</sub>(LO)背向散射的交叉極化光譜中並不會出現，因此判定 582 cm<sup>-1</sup> 為 LVM。

對應於本實驗中的 272 與 575 cm<sup>-1</sup> 亦是在鍍膜過程引入氮氣的氣氛中才會明顯產生的特有散射峰，對照論文[15]，也意味著 272、575 cm<sup>-1</sup> 是 ZnO:N 的 LVMs。此結果表示氮氣在濺鍍過程中已經成功進入 ZnO 的晶體中。因此利用 Lorentz 曲線將數據進行多峰擬合，如圖 3，並分離出來的峰值扣除基底，再除以未摻雜氮的 ZnO 散射峰值，以比較相對強度，決定最佳參數。不同摻氮氣氛下沉積 ZnO:N 薄膜於基板上的拉曼光譜相對強度，如表 2。

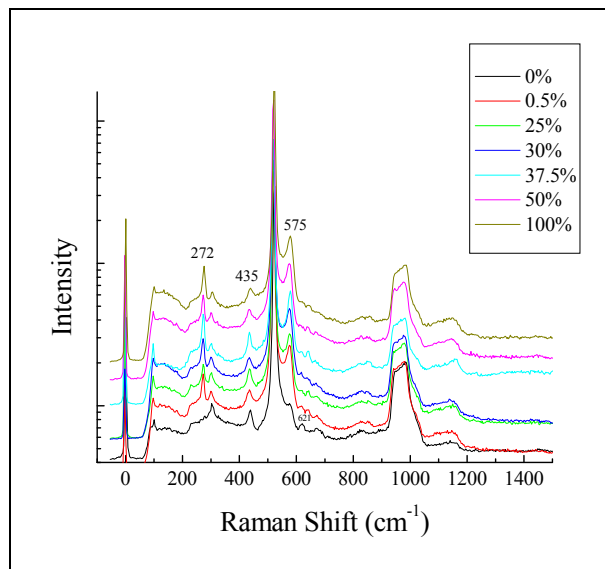


圖 2 室溫下不同摻氮氣氛下拉曼光譜圖

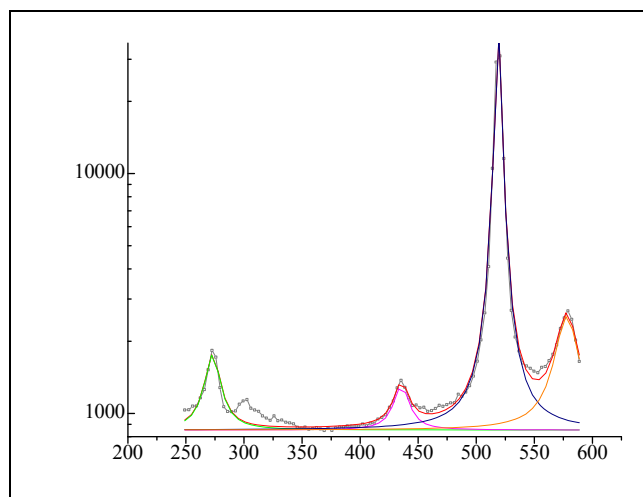


圖 3 Lorentz 曲線進行多峰擬合的拉曼光譜模擬圖

透過 Lorentz 曲線將拉曼光譜數據進行歸一化處理後，將所得的相對強度數值對氮摻雜的濃度繪成散佈圖，如圖 4，由圖中得知隨著摻氮濃度增加，峰值 I<sub>272</sub>/I<sub>435</sub> 的相對強度有增大的趨勢；在 15 mtorr 摻氮 37.5%時，峰值 I<sub>575</sub>/I<sub>435</sub> 的相對強度大幅降低，575 cm<sup>-1</sup> 的相對強度最低，經由電性量測得知電阻率也最低，發現在室溫下以不同摻氮比例製備出的 ZnO:N 導電特性皆為 n 型。

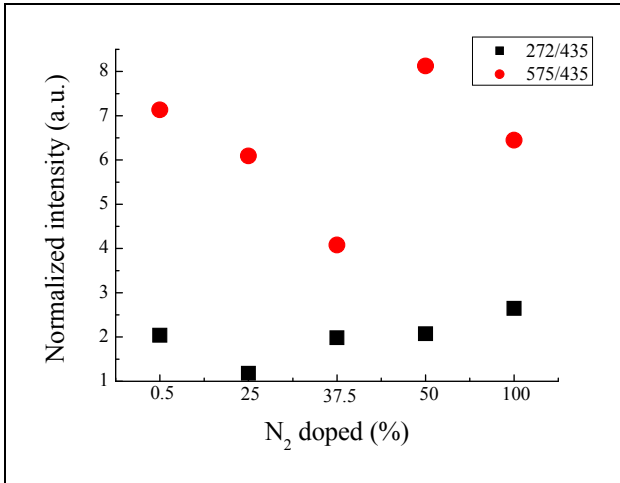


圖 4 不同摻氮分壓下成長 ZnO:N 薄膜拉曼光譜相對強度分佈圖

為成長 *p* 型 ZnO，參照 Lei L. Kerr[14]等人結果，我們嘗試了將摻氮 37.5% 氣氛下提高基板成長溫度(200 °C、300 °C)下成長 ZnO:N 薄膜，透過霍爾量測確立其導電特性為 *p* 型 ZnO:N 薄膜，其拉曼光譜與室溫下製備薄膜的比較，如圖 5。針對 272 cm<sup>-1</sup> 與 575 cm<sup>-1</sup> 兩局域振動模態相對於 435 cm<sup>-1</sup> 振動模態強度變化分析如圖 6。

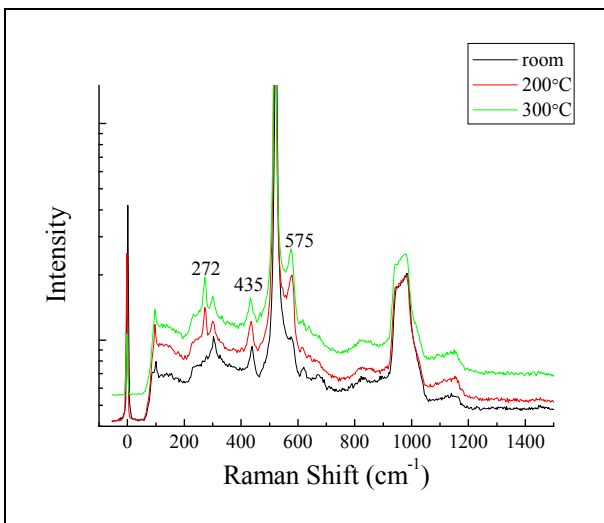


圖 5 不同成長溫度下，摻氮 37.5% 拉曼光譜圖

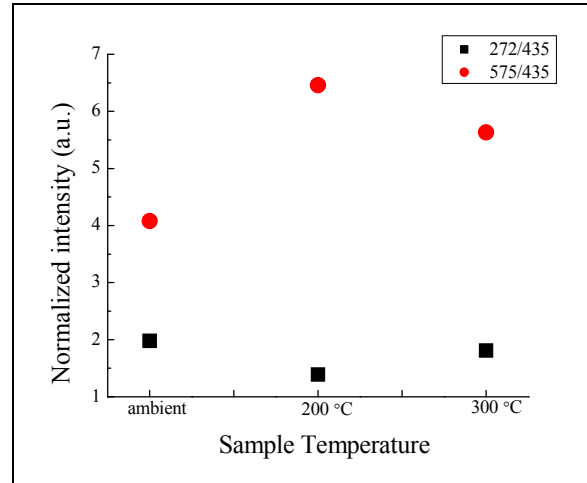


圖 6 不同成長溫度，37.5% 摻氮氣氛下成長 ZnO:N 薄膜拉曼相對強度分佈圖

經由拉曼光譜儀觀察到基板溫度的提升後， $I_{272}/I_{435}$  的相對強度並沒有明顯的變化，但是  $I_{575}/I_{435}$  的相對強度均有提升，且在 200 °C 時  $I_{575}/I_{435}$  的相對強度達最高值。

#### 四. 結論

使用 XRD 分析摻雜不同氮分壓的 ZnO 的磊晶方向及結晶性並未因摻雜比例多寡而影響，且在不同摻氮氣氛下進行分析。透過拉曼光譜儀進行薄膜分析，利用 Lorentz 曲線將數據進行多峰擬合，分析出摻氮氣氛下成長的 ZnO 薄膜中發現 272 cm<sup>-1</sup>、435 cm<sup>-1</sup>、575 cm<sup>-1</sup>，其中 435 cm<sup>-1</sup> 即使在未摻雜情況下依然觀察得到，而 272 cm<sup>-1</sup>、575 cm<sup>-1</sup> 是在未摻雜並未出現的散射峰，判定因摻雜了氮而出現的散射峰並且在氮分壓為 37.5% 時相對強度最高，經由電性量測得低電阻率。室溫下所製備的 ZnO:N 薄膜量其導電特性皆為 *n* 型，因在不同沉積方法下，有些方法必須在反應前提高基板溫度 200 ~ 500 °C，並且成功的製備出 *p* 型 ZnO:N。因此以摻氮 37.5% 的參數分別將基板升溫至 200 °C、300 °C 做比較，發現 272 cm<sup>-1</sup> 的相對強度變化並不明顯，但是在 200 °C 時的 575 cm<sup>-1</sup> 的相對強度有大幅增加的變化，並量測導電特性為 *p* 型，可以合理說導電特性與 575 cm<sup>-1</sup> 的相對強度有相關性，因此可以以 575 cm<sup>-1</sup> 的強度作為導電特性的指標。

#### 參考文獻

1. Tang, W., D. C. Cameron (1994) Aluminum-doped zinc oxide transparent conductors deposited by the sol-gel process, *Thin Solid Films* **238**, 83
2. 林素霞 (民 92)，氧化鋅薄膜的特性改良及應用之研

究，國立成功大學材料科學及工程研究所博士論文

3. Lei, L. K., Xiaonan Li, Marina Canepa, Andre J. Sommer (2007) Raman analysis of nitrogen doped ZnO, *Thin Solid Films* **515**, 5282-5286
4. Ryu, Y. R., T. S. Lee and H. W. White (2003) Properties of arsenic-doped p-type ZnO grown by hybrid beam deposition, *Appl. Phys. Lett.* **3**, 87
5. Braure, G., J. Kuriplach, C. C. Ling and A. B. Djurisic, (2011) Activities towards p-type doping of ZnO, *Journal of Physics* **265**, 12002
6. von Wenckstern, H., R. Pickenhain, H. Schmidt, M. Brandt, G. Biehne, M. Lorenz, M. Grundmann, and G. Brauer (2006) Deep acceptor states in ZnO single crystals, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 92122.
7. Bulkin, B. J. (1991) Analytical Raman Spectroscopy. In: *Chemical Analysis*, **114**, J. G. Grasselli and B. J. Bulkin Ed. John Wiley & Sons, INC, New York
8. Takkshi, N., M. Makino, T. Nakamura, and H. Yamamoto (2002) Rapid Growth of Thick ZnO Films with Room-Temperature Ultraviolet Emission by Means of Atmospheric Pressure Halide Vapor-Phase Epitaxy, *Chem. Mater.* **14**, 3622
9. Lu, Y. M., D. Z. Shen, Z. Z. Zhang, B. Yao, B. H. Li, J. Y. Zhang, D. X. Zhao, and X. W. Fan Z. K. Tang (2007) Room temperature p-n ZnO blue-violet light-emitting diodes, *Applied physics letters* **90**, 42113
10. Jeong, S., B. Kim, and B. Lee (2003) Photoluminescence dependence of ZnO films grown on Si(100) by radio-frequency magnetron sputtering on the growth ambient, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 2625
11. Zhang, Yousheng, Lisheng Wang, Xiaohua Liu, Yunjie Yan, Changqiang Chen, and Jing Zhu (2005), Synthesis of Nano/Micro Zinc Oxide Rods and Arrays by Thermal Evaporation Approach on Cylindrical Shape Substrate, *Phys. Chem. B* **109**, 13091
12. Aoki, T., Y. Shimizu, A. Miyake, A. Nakamura, Y. Nakanishi and Y. Hatanka (2002) p-Type ZnO Layer Formation by Excimer Laser Doping, *Phys. Stat. Sol.(b)* **229**, 911
13. Gu, Q L, C. C. Ling, G. Brauer, W. Anwand, W. Skorupa, Y. F. Hsu, A. B. Djurisic, C. Y. Zhu, S. Fung and L. W. Lu (2008) Deep level defects in a nitrogen-implanted ZnO mogeneous p-n junction, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 222109
14. Wang, X., S. Yang, J. Wang, M. Li, X. Jiang, G. Du, X. Liu, and R. P. H. Chang (2001) Nitrogen doped ZnO film grown by the plasma-assisted metal-organic chemical vapor deposition, *Cryst. Growth* **226**, 123
15. Kaschner, A., U. Haboek, Martin Strassburg, Matthias Strassburg, G. Kaczmarczyk, A. Hoffmann, C. Thomsen, A. Zeuner, H. R. Alves, D. M. Hofmann, and B. K. Meyer (2002) Nitrogen-related local vibrational modes in ZnO:N, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 11