

## 氧化鋅薄膜的光電導及熱激流效應

范榮權<sup>1\*</sup>、陳愨寰<sup>1</sup>、謝安勝<sup>1</sup>、黃建聰<sup>1</sup>、賴伯仁<sup>1</sup>

<sup>1</sup>大葉大學電機工程研究所

彰化縣大村鄉學府路168號

### 摘要

我們研究氧化鋅的光電導和熱激發電流的效應，此樣品是由先驅物乙酰丙酮鋅和氧氣，通過低壓化學氣相沉積法生長的氧化鋅薄膜。在康寧玻璃基板上成長薄膜，機版的溫度在300和400 °C之間。由X射線衍射分析表明，氧化鋅薄膜在生長溫度350 °C具有良好的結構。在SEM測量確定氧化鋅薄膜的厚度為約50 nm。熱激發電流的測量中有一個約50K的峰值，此特性溫度顯示出屬於氧化鋅薄膜中的能陷中心。

**關鍵詞：**氧化鋅薄膜，光電，半導體，熱激流。

## The photocurrent and thermally stimulated current effect of ZnO thin film

JUNG-CHUAN FAN\*, MIN-HUAN CHEN, CHIEN-TSUNG HUANG, AN-SHENG HSIEH, PAI-JEN LAI

*Department of Electrical Engineering, DaYeh University, Changhua, Taiwan*

### ABSTRACT

We investigate the photoconductivity and thermally stimulated current of ZnO thin films grown by low pressure CVD by the precursor of Zinc acetylacetonate and oxygen. The thin films were deposited on Corning glass substrates at substrate temperatures between 300 and 400 °C. The XRD analysis shows that the ZnO thin film has a good structure at growth temperature 350 °C. The SEM measurement determines that the thickness of ZnO thin films is about 50 nm. In the thermally stimulated current measurement, there is main feature temperature at about 50 K, it is suggested that the feature energy belongs to the defect centers of ZnO thin films in this growth method system.

**Key Words:** ZnO, Photoconductivity, thin film semiconductor, thermal stimulated current.

## 一、前言

近來對氧化鋅的研究感到重視是因為紫外發光，透明導體，表面聲波器件，熱電裝置，氣體傳感器和超快非線性光學器件的應用。由於它的能隙（3.3eV，在室溫下）和有很大的激子束縛能（60 毫電子伏特，這是大於 2.4 倍的熱能在室溫下），因此在紫外線範圍內的發光二極體和紫外線檢測裝置中，氧化鋅是一個很好的選擇[1-4]，這是由於氧化鋅可以在廉價的透明玻璃基板上沈積薄膜[5]，有很多的研究是有關於氧化鋅薄膜的結構和光學特性，但它們的光電特性，需要更多的關注[6]。在本文中，我們研究了康寧的玻璃基板上以低壓化學氣相沉積法成長氧化鋅薄膜的光電導特性。

## 二、實驗方法

康寧玻璃基板上生長氧化鋅薄膜，使用低壓化學氣相沉積法設備，使用的先驅物中乙酰丙酮鋅（ $Zn(C_5H_7O_2)_2$ ）和氧  $O_2$  分別為鋅和氧的來源，乘載氣體氬氣帶著乙酰丙酮鋅  $Zn(C_5H_7O_2)_2$ （99.99%純度），氬氣載體氣體被預熱並導入的起始原料容器，再將氧氣和鋅蒸汽分別引入到反應室，以避免在載氣的管子中預先反應。氬氣和氧氣的氣體的流率，分別控制流量都維持在值約 40 SCCM，鋅原料的容器的溫度被設置在 100°C。基板溫度保持在 300 到 400°C 之間的成長氧化鋅薄膜。以壓力控制器，控制反應室的壓力為 5 Torr 範圍內。用掃描電子顯微鏡（SEM）測量薄膜厚度。

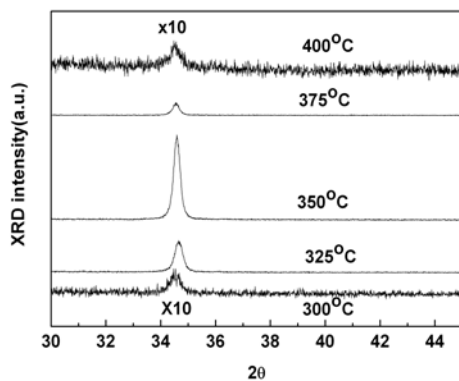


圖 1. 基板溫度在300至400°C的ZnO薄膜的XRD

採用銅 -  $K\alpha$ 線的 X 射線衍射（XRD）進行晶體結構的研究。使用原子力顯微鏡（AFM）觀察薄膜的表面形貌，以鋁金屬做為測量電性的歐姆接點的，鋁的接點是真空蒸鍍法沉積到薄膜上。使用 Kiethley2410 電源電錶量測氧化鋅薄膜的光電導，光源透過單色儀 ARC27 在 300-800 奈米的波長範圍內進行量測氧化鋅薄膜。

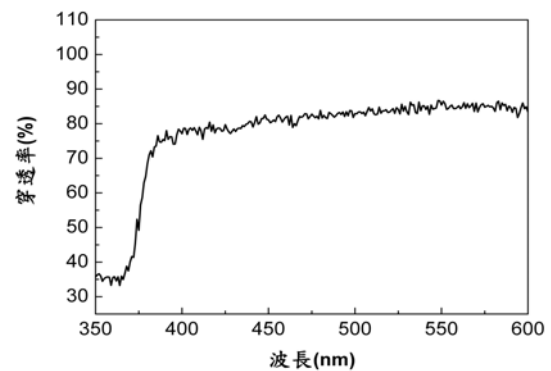


圖 2. ZnO薄膜的透射光譜。

## 三、結果與討論

氧化鋅薄膜基板成長溫度在 300 和 400°C 之間其 XRD 光譜，如圖 1。

生長溫度為 350°C 的峰值有巨大的強度表示氧化鋅在此溫度下成長具有很好的結構。X 射線衍射的光譜中，顯示出有兩個衍射峰，在 34.4° 的主衍射峰對應於(0002)面的六角晶體氧化鋅，而在 73° 的峰(未顯示出在該圖中)，是歸屬到第二級衍射(0002)面的六角晶體 ZnO 是(0004)面的指標。在基板成長溫度為 350°C 的氧化鋅薄膜的主峰的半高寬 (FWHM)是為 0.27°。

類似的文獻中顯示 0.27° 的 FWHM 是屬於大晶粒的多晶的氧化鋅薄膜[7]。在 SEM 測量確定，氧化鋅薄膜的厚度為約 50 nm，因為氧化鋅薄膜是超薄的，還沒有檢測到光激發螢光效應。

在室溫的溫度，氧化鋅薄膜在光學透射光譜，如圖 2。在可見光區域內透射率大約是 80%，在 380 nm 的地方事氧化鋅的能帶吸收邊，在約 700 nm 處的吸收是由於光柵二階繞射所造成（未顯示）。

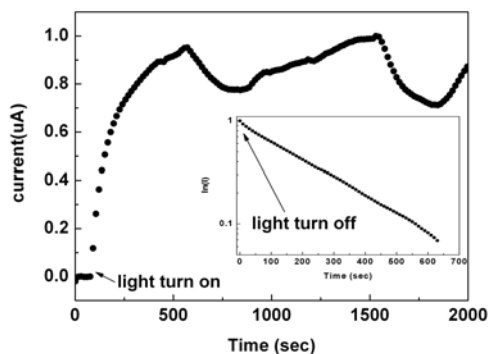


圖 3. ZnO薄膜在室溫下的光電導特性電流瞬變。

如圖 3 顯示氧化鋅薄膜的光響應電導率的瞬態。暗電導穩定與施加的電場，當為 360 nm 的照明光照射的氧化鋅薄膜，光電流的時間超過 8 分鐘，達到最大值，它的最大的光電流上升顯示出的斜坡向下衰減。衰減的斜坡向下一個飽和的狀態持續存在，和光電流再次上升到其最大值。當光熄滅，光電導瞬變曲線可以自然衰減的方程式曲線擬合（如圖三附圖）。

氧化鋅薄膜的光電導效應由兩部分組成：一個快速的過程的光生載子成電子-電洞對的重組，其過程歸因於氧物理吸附和良好的光解離在氧化鋅薄膜表面上的晶粒邊界 [6]。

在這種情況下，我們分別假設指數曲線的上升時間和衰減時間分別表示氧的光解析和吸附。有趣的是斜坡下降曲線是一個伸展的指數衰減，此衰減的行為是類似的滲濾化轉變已被觀察到 II-VI 族半導體合金，這表明由區域性的位能造成載子的空間分離而產生持續性光電導（PPC）[8]，為了在氧化鋅薄膜的載子有進一步的認識，我們進行了熱激發電（TSC）測量。

TSC 曲線，在溫度間隔 30-250 K，使用 LakeShore 溫度控制器，操作在一個線性升溫速率 $\beta \approx 0.9$  K/s。進行熱激發的過程中，在特定的溫度下載子會被激發離開能隙，即發射率迅速增加，然而，發射機率將下降是耗竭載子的狀態，TSC 將產生一個高峰[9]。該氧化鋅薄膜的 TSC 曲線示於圖 4 中，只有一個主峰在約 50 K，對應的特徵能量為 68 meV。因此可視為特徵能量是屬於該生長方法系統的氧化鋅薄膜中的缺陷。

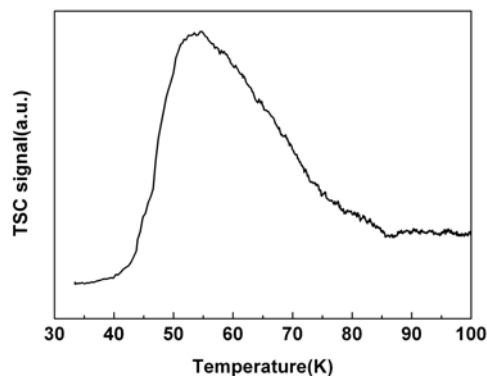


圖 4. ZnO薄膜的TSC頻譜。

以 $Zn(C_5H_7O_2)_2$ 和氧由低壓化學氣相沉積法在康寧玻璃的基板上製備氧化鋅薄膜，由X射線衍射（XRD）和原子力顯微鏡測量顯現出氧化鋅薄膜的厚度約為50 nm，晶粒大小約400 nm而粗糙度為5 nm。在室溫透射光譜顯示出很強的吸收特徵，其對應的能帶波長為380 nm。在光電導的增加和減少是由於氧在表面上晶粒間界的吸附和解析的作用。由斜坡衰減效應可知，通過隨機的局部電位擾動，使存儲在載體之間的電荷受到空間分離而造成持續性光電導特性，在熱激發電流的測量時，有一個主要特徵的溫度在約50 K的地方，此特徵溫度所具有的能量是屬於氧化鋅成長系統中的缺陷中心所造成的。

## 參考文獻

- [1] Liu, Y., C. R. Gorla, S. Liang, N. Emanetoglu, Y. Lu, H. Shen, M. Wraback (2000) Ultraviolet detectors based on epitaxial ZnO films grown by MOCVD, *J. Electron. Mater.* **29**, 69.
- [2] Kim, K., C. M. Gilmore, J. S. Jorwitz, A. Pigue, H. Murafa, G. P. Kushto, R. Schlaf, Z. H. Kafafi, D. B. Chrisey (2000) Transparent conducting aluminum-doped zinc oxide thin films for organic light-emitting devices, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 259
- [3] Liagn, S., H. Sheng, Y. Liu, H. Shen (2001) ZnO Schottky ultraviolet photodetectors, *J. Cryst. Growth* **225**, 110.
- [4] Liu, M., H. K. Kim (2004) Ultraviolet detection with ultrathin ZnO epitaxial films treated with oxygen plasma, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 173.

- [5] Hayamizu, S., H. Tabata, H. Tanaka, T. Kawai (1996) Preparation of crystallized zinc oxide films on amorphous glass substrates by pulsed laser deposition, *J. Appl. Phys.* **80**, 787.
- [6] Zheng, X. G., Q. Sh. Li, W. Hu, D. Chen, N. Zhang, M. J. Shi, J. J. Wang, L. Ch. Zhang (2007) Photoconductive properties of ZnO thin films grown by pulsed laser deposition, *J. Lumin.* **122-123**, 198.
- [7] Kashiwaba, Y., K. Sugawara, K. Haga, H. Watanabe, B. P. Zhang, Y. Segqwa (2002) Characteristics of *c*-axis oriented large grain ZnO films prepared by low-pressure MOCVD method, *Thin Solid Films* **411**, 87
- [8] H. X. Jiang, G. Brown, and J. Y. Lin (1991) Persistent photoconductivity in II-VI and III-V semiconductor alloys and a novel infrared detector, *J. Appl. Phys.* **69**, 6701.
- [9] D. C. Look (1983) Chapter 3 Defects Relevant for Compensation in Semi-insulating GaAs. In: *Semiconductors and Semimetals* **19**, edited by R. K. Willardson and A. C. Beer, Academic, New York.