

熱處理對有機金屬化學氣相沉積成長 鎵摻雜之氧化鋅薄膜特性影響之研究

Effect of Rapid Thermal Annealing Process on the Properties of Ga-doped ZnO Films Grown by MOCVD

黃瓊儀、歐信良、洪瑞華

Chiung-Yi Huang, Sin-Liang Ou, Ray Hua Horng

本研究是利用有機金屬化學氣相沉積技術在藍寶石基板上與在 350 °C 的低溫下成長鎵摻雜的氧化鋅 (Ga-doped ZnO, GZO) 薄膜，GZO 薄膜中的鎵含量是經由調變三甲基鎵流量由 0 至 20 sccm 來做變化。本研究中，我們詳細探討了 GZO 薄膜的結構、光電特性與發光性質。為了改善薄膜的光電特性，我們也藉由快速熱處理機台在氮氣環境與 550 °C 下將 GZO 薄膜進行 2 分鐘的熱退火處理。在快速熱退火處理後，我們發現 GZO 薄膜的結晶品質提升。此外，從穿透光譜可以發現初鍍及退火後的 GZO 薄膜都具有高於 90% 的高穿透率 (波長範圍：400–800 nm)。從光激發螢光光譜結果顯示，當 GZO 薄膜成長時的三甲基鎵流量高於 10 sccm 時，GZO 薄膜內存在著混合能隙；此時 GZO 薄膜的結晶性也跟著增強，而且也可以發現薄膜的能隙峰有藍移的現象。另外，薄膜的能隙到寬能帶的發光強度也隨之增加。而經由快速熱退火處理後，GZO 薄膜的電阻率可以有效地降低，顯示快速熱退火製程對於 GZO 薄膜品質的改善是有幫助的。

In this research, Ga-doped ZnO (GZO) thin films were prepared on sapphire substrates at the growth temperature of 350 °C by using metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD). The Ga concentration of GZO film can be modified by increasing the TEGa flow rate from 0 to 20 sccm. The structural, optoelectronic and photoluminescence characteristics of GZO films were analyzed in detail. To enhance these properties of GZO, these as-deposited films were further treated by performing the rapid thermal annealing (RTA) process at 550 °C for 2 minutes with the N₂ atmosphere. It can be found that the crystal quality of GZO films was improved through the RTA process. Moreover, based on the transmittance spectra, we can observe that the as-deposited and annealed GZO films both had high transparency above 90% (wavelength range: 400–800 nm). The photoluminescence results revealed that GZO films possessed a mixed bandgaps as the TEGa flow rate was higher than 10 sccm in the film's growth. In addition, the enhancement of crystallinity and a blueshift in bandgap peaks also appeared in these GZO films. On the other hand, the intensity of the bandgap to broad band luminescence peaks was enhanced. Besides, the electrical resistivity of GZO can be decreased efficiently via the RTA process, indicating that the RTA treatment is highly beneficial for improving the characteristics of GZO films.

一、前言

目前，由於透明導電氧化物薄膜在可見光波長範圍具有高穿透率以及低電阻率的特性，此類薄膜能夠被廣泛地應用在太陽能電池、平板顯示器以及發光二極體…等光電元件上⁽¹⁻³⁾。在眾多的透明導電氧化物薄膜中，氧化銦錫 (ITO) 薄膜是最具有潛力的材料之一⁽¹⁾。然而，由於銦在地球上的資源有限且其價格不斷上升，因此需要找到其他材料來取代 ITO 做為透明導電膜。近年來，因為氧化鋅 (ZnO) 材料具有優異的穿透率和電子遷移率；且跟 ITO 相比，ZnO 具有較低價格、良好的穩定性和豐富的資源，目前 ZnO 材料已被廣泛地研究。此外，為了克服 ZnO 導電性較差的缺點，使用例如鋁、鎵和銦等 III 族元素作為摻雜，研究顯示透過這些摻雜可以有效提升 ZnO 的導電性⁽⁴⁻⁶⁾。由於鋁元素的高反應性，在成長鋁摻雜的 ZnO 時，鋁的氧化將導致薄膜性能變差。與鋁元素相比，鎵具有更高的抗氧化性⁽⁷⁾。此外，值得注意的是，Ga-O(1.92 Å) 和 Zn-O(1.97 Å) 之間的共價鍵長度比 Al-O(2.7 Å) 和 In-O(2.1 Å) 之間有更好的兼容性⁽⁸⁾。上述說明鎵摻雜的 ZnO (Ga-doped ZnO, GZO) 比其它元素摻雜的材料更適用於光電元件。

到目前為止，有許多方法被用來成長 GZO 薄膜，其中包括濺鍍^(9,10)、噴霧熱解法⁽¹¹⁾、脈衝雷射鍍膜⁽¹²⁾ 和分子束磊晶技術⁽¹³⁾。在本研究中，我們將使用有機金屬化學氣相沉積技術在 (0001) 藍寶石基板上成長 GZO 薄膜。有機金屬化學氣相沉積技術具有許多優點，例如大面積均勻性、高沉積速率以及適用於各種不同元素摻雜的製程。我們詳細探討了不同鎵濃度和快速熱退火處理對 GZO 薄膜的結構、光電特性與發光性質的影響。利用快速熱退火處理製程，預期可以提高 GZO 的結晶性，並改善其光電特性。另外，光激發發光光譜的測量也是用來了解薄膜的晶體結構特性的好方法。藉由本研究對於 GZO 薄膜的製程優化，利用有機金屬化學氣相沉積技術成長的 GZO 薄膜後續將可用於取代 ITO 作為氮化鎵發光二極體的窗口接觸層。

二、研究方法

我們利用有機金屬化學氣相沉積系統成長 GZO 薄膜在 (0001) 藍寶石基板上，在成長過程中，二乙基鋅 (DEZn) 和三乙基鎵 (TEGa) 分別為鋅和鎵的前驅物。採用純化氧 (99.999%) 和氬氣 (99.999%) 作為薄膜氧化來源和載氣。值得一提的是，如果使用二甲基鋅成長 GZO 薄膜，在成長過程中容易形成劇烈的反應，使得成長反應難以控制。與三甲基鎵相比，三乙基鎵具有較低的蒸氣壓。因此，它可以提供較慢的生長速率。此外，與使用二甲基鋅和三甲基鎵相比，使用二乙基鋅和三乙基鎵可以形成較少的碳雜質。基於上述原因，我們使用二乙基鋅、三乙基鎵與氧氣來生長 GZO 薄膜。成長壓力和溫度分別為 15 Torr 與 350 °C，且熱處理前的 GZO 薄膜厚度約為 350–370 nm。DEZn 和氧氣的流量分別為 100 與 160 sccm。透過將 TEGa 流量改變為 0、5、10、15 與 20 sccm，可分別獲得 0、0.0463、0.0886、0.173 與 0.1629 的 (Ga/(Ga + Zn)) 的莫耳比。另外，我們也會把成長的 GZO 薄膜進行快速熱退火製程 (550 °C 在氮氣環境中退火 2 分鐘)。這將可以預期鋅、鎵和氧原子能夠獲得更多的能量，使得這些原子可以移動到 ZnO 晶體結構中適合的位置，並且改善薄膜結晶性。

我們將使用 x 射線光電子能譜儀 (XPS, ULVAC-PHIPHI 5000) 分析 GZO 的組成，而高分辨率 x 光繞射儀 (HR-XRD, PANalytical, X'Pert Pro MRD) 被用來判定薄膜的結晶性。為了瞭解薄膜中的鎵濃度對 GZO 的有效功函數之影響，將利用紫外光電子能譜 (UPS, Physical Electronics PHI 5400) 對薄膜進行量測。場發射掃描電子顯微鏡 (FE-SEM, JEOL JSM-6700F) 可用來觀察薄膜的橫截面影像。藉由 N&K 分析儀 (型號：1280, N&K Tech)，可以得到 GZO 薄膜的穿透光譜。此外，室溫量測的光激發發光光譜 (Photoluminescence, PL) 也可用於研究薄膜的發光性能和結晶性；霍爾量測則用於分析 GZO 的電特性。

表 1 顯示利用 XPS 量測退火前及退火後的 GZO 薄膜之表面元素組成以及 Ga/Zn 比例。在摻雜鎵元素以前，退火前及退火後的 ZnO 薄

表 1.

利用 XPS 量測退火前後的 GZO 薄膜之表面元素組成以及 Ga/Zn 比例。

TEGa flow rate (sccm)	Ga (at.%) B/A RTA	Zn (at.%) B/A RTA	O (at.%) B/A RTA	Ga/Zn B/A RTA
0	0.0/0.0	43.7/49.5	56.3/50.5	0.0/0.0
5	< 0.1 / < 0.1	54.3/50.2	45.7/49.8	< 0.002 / < 0.002
10	4.3/4.3	46.0/47.4	49.7/48.4	0.093/0.091
15	5.7/6.0	42.8/49.1	51.6/44.9	0.133/0.122
20	5.7/6.4	45.6/43.8	48.7/49.7	0.125/0.146

B：退火前；A：退火後

膜的 Zn:O 之化學計量比分別為 43.7:56.3 和 49.5:50.5。當使用 5 sccm 的 TEGa 流量時，GZO 薄膜的鎵濃度低於 0.1 at.%。當流量增加到 10、15 和 20 sccm，GZO 薄膜的鎵濃度分別為 4.3 at.%、5.7 at.% 和 5.7 at.%。發現 GZO 中的鎵濃度在 TEGa 流量高於 15 sccm 時達到飽和。此外，由於透過熱能夠將鎵原子取代 ZnO 中的鋅晶格位置，因此快速熱退火處理後可以增加 GZO 薄膜中鎵的濃度。在快速熱退火後，使用 10 和 15 sccm 的 TEGa 流量成長 GZO 的

Ga/Zn 比例分別從 0.093 和 0.133 降低到 0.091 和 0.122。相反地，當 TEGa 流量為 20 sccm 時，快速熱退火後的 GZO，其 Ga/Zn 比例從 0.125 增加到 0.146。我們也發現快速熱退火可使得分別在 5 和 20 sccm 的 TEGa 流量下成長的 GZO 薄膜增加 4.1 at.% 和 1.0 at.% 的氧濃度。然而，當 TEGa 流量為 10 和 15 sccm 時，退火後 GZO 薄膜的氧濃度分別降低 1.3 at.% 和 6.7 at.%。

圖 1(a) 和 (b) 分別顯示退火前與退火後 GZO 薄膜的 HR-XRD 結果。當 TEGa 流量為 0 和 5

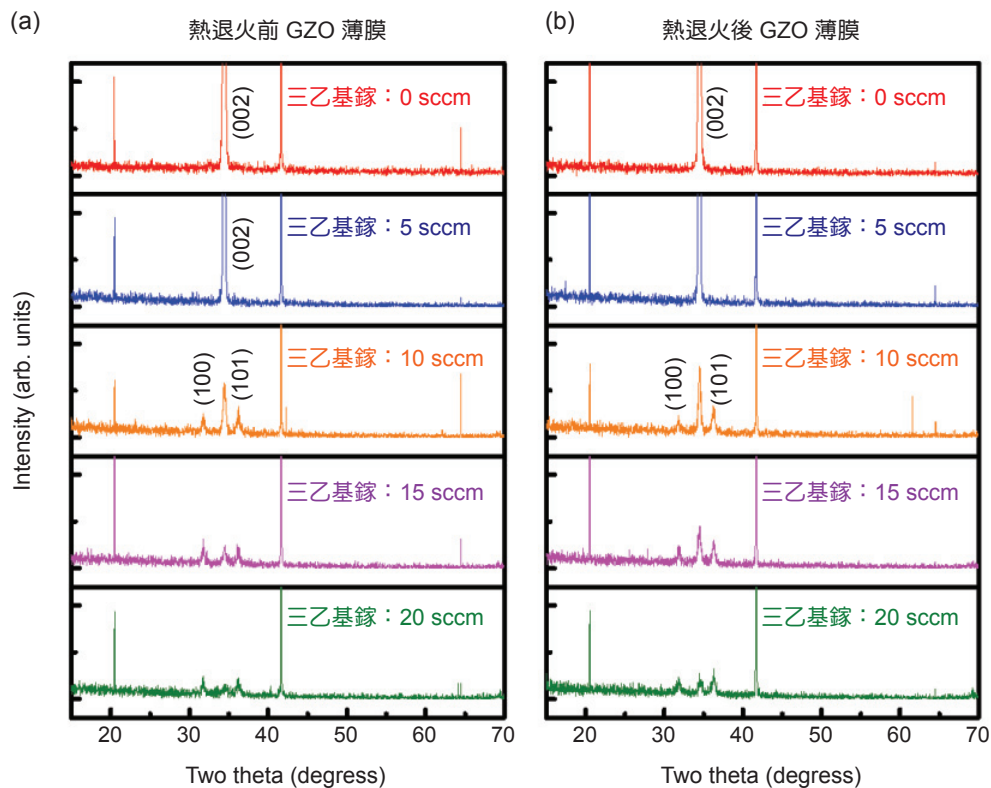


圖 1. 熱退火前 (a) 與 (b) 熱退火後 GZO 薄膜的 HR-XRD 圖。

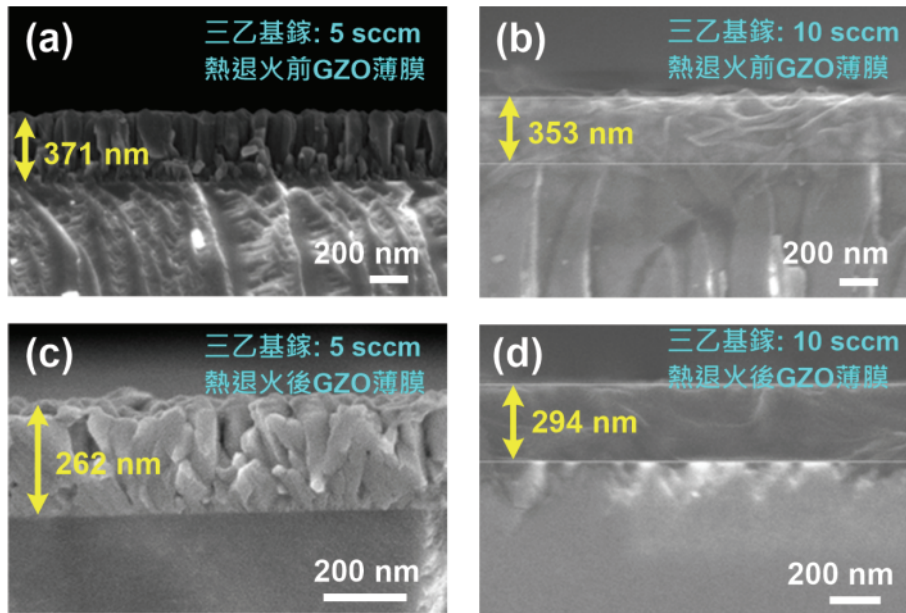


圖 2. (a) 退火前 GZO (TEGa 流量：5 sccm)、(b) 退火前 GZO (TEGa 流量：10 sccm)、(c) 熱退火後 GZO (TEGa 流量：5 sccm) 以及 (d) 熱退火後 GZO (TEGa 流量：10 sccm) 薄膜的 FE-SEM 橫截面影像。

sccm 時，結果顯示樣品的繞射峰屬於 ZnO(002) 系列，這說明此時 ZnO 晶格中幾乎沒有鎵的摻入。而當 TEGa 流量增加到 10–20 sccm 之後，GZO 薄膜中的 ZnO(002) 繞射峰強度明顯地降低。除了 ZnO(002) 繞射峰，在這三個 GZO 樣品中也形成兩個低強度的 ZnO(100) 與 ZnO(101) 繞射峰。ZnO(100) 與 ZnO(101) 繞射峰的形成可歸因於鎵元素的貢獻⁽¹¹⁾，這與 XPS 成分分析的結果一致。當 TEGa 為 10–20 sccm 時，GZO 薄膜中鋅濃度的降低可能是較高的鎵濃度導致的結果。另一方面，鎵摻雜濃度的增加會破壞 ZnO(002) 的結晶性，這可能是因為 Zn 和 Ga 的離子半徑之差異而產生應力的影響⁽¹⁴⁾。在快速熱退火處理後，GZO 薄膜並沒有明顯的結晶特性變化，如圖 1(b) 所示。

圖 2 為使用 FE-SEM 觀察退火前與退火後 GZO 薄膜的橫截面形貌。當 TEGa 流量為 5 和 10 sccm 時，其退火前與退火後 GZO 薄膜的 SEM 影像分別如圖 2(a)、(c) 與圖 2(b)、(d) 所示。根據我們的觀察，當 TEGa 流量為 5 sccm 時，GZO 薄膜的形貌與沒有鎵摻雜的 ZnO 薄膜相似。同時，以 10 sccm 的 TEGa 流量成長的 GZO 薄膜，其表面形

貌則接近於流量為 15 和 20 sccm 成長的樣品。如圖 2(a) 和 (b) 所示，當 TEGa 流量為 5 和 10 sccm 時，退火前的 GZO 薄膜厚度分別為 371 和 353 nm。而在快速熱退火處理後，這兩個樣品的厚度分別降低到 262 和 294 nm，GZO 厚度的降低可能是因為缺陷的釋放所引起的。此外，在 5 sccm 的 TEGa 流量下成長的 GZO 中，奈米棒狀形貌的堆積較少，如圖 2(a) 所示。然而，當 TEGa 流量為 10 sccm 時，此時的 GZO 薄膜具有明顯的異質磊晶形貌。異質磊晶是 ZnO 系列薄膜有利於透明導電膜應用的重要形貌特徵。而在快速熱退火處理時，利用 TEGa 流量為 5 sccm 成長的 GZO 樣品，其奈米棒狀物開始合併在一起，並且在快速熱退火處理後，發現 GZO 有輕微的異質磊晶形貌 (圖 2(c))。

我們也使用 UPS 來量測退火前與退火後 GZO 薄膜的功函數之變化，如圖 3(a) 與 (b) 所示。沒有鎵摻雜的 ZnO 薄膜之功函數為 3.7 eV；當增加鎵含量時，GZO 薄膜的二次電子截止特性朝著較低的束縛能區表現出漸進地移動，這顯示出功函數的逐漸增加。如圖 3(b) 所示，沒有鎵摻雜的 ZnO

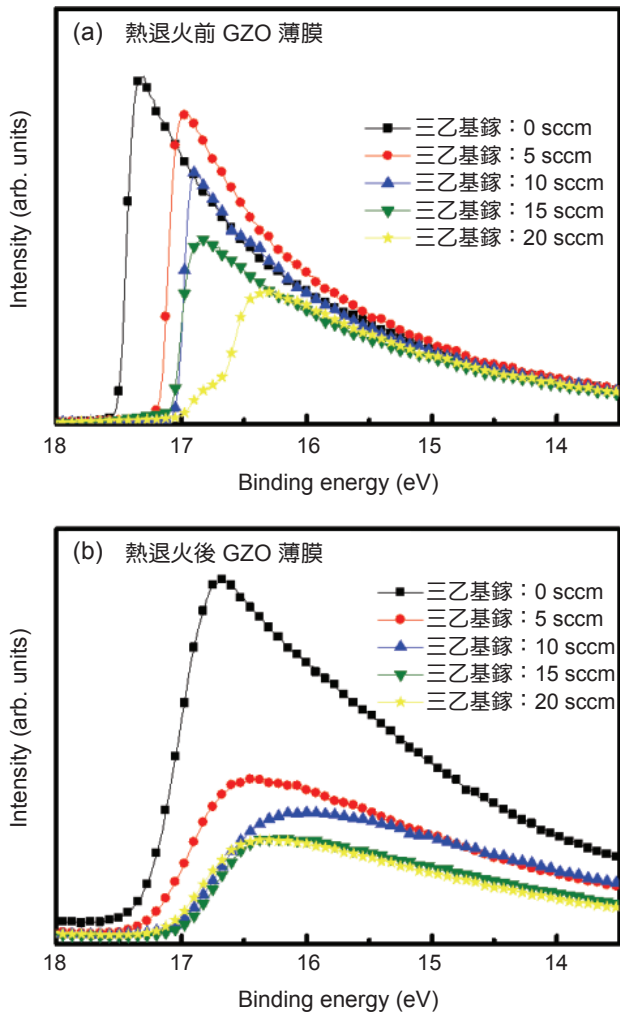


圖 3. 熱退火前 (a) 與熱退火後 (b) 的 GZO 薄膜之 UPS 光譜。

薄膜在快速熱退火處理後，其功函數增加約 0.1 eV。然而，與退火前的 GZO 相比，發現退火後的 GZO 之功函數降低；部分鎵原子從間隙位置轉移到 ZnO 中的主要晶格位置可能是功函數降低的原因。

圖 4(a) 和 (b) 分別顯示退火前與退火後 GZO 薄膜的穿透光譜 (波長範圍：200–800 nm)。當 TEGa 流量為 0 與 5 sccm 時，此時的退火前 GZO 薄膜在 200–375 nm 波長範圍內存在次能帶；這兩個薄膜在 375 nm 以上的波長範圍顯示出相似的穿透光譜特性，它們的穿透率在波長大約 400 nm 處急劇增加 (高於 90%)。當使用 10–20 sccm 的 TEGa 流量成長 GZO 薄膜時，它們的穿透特性是

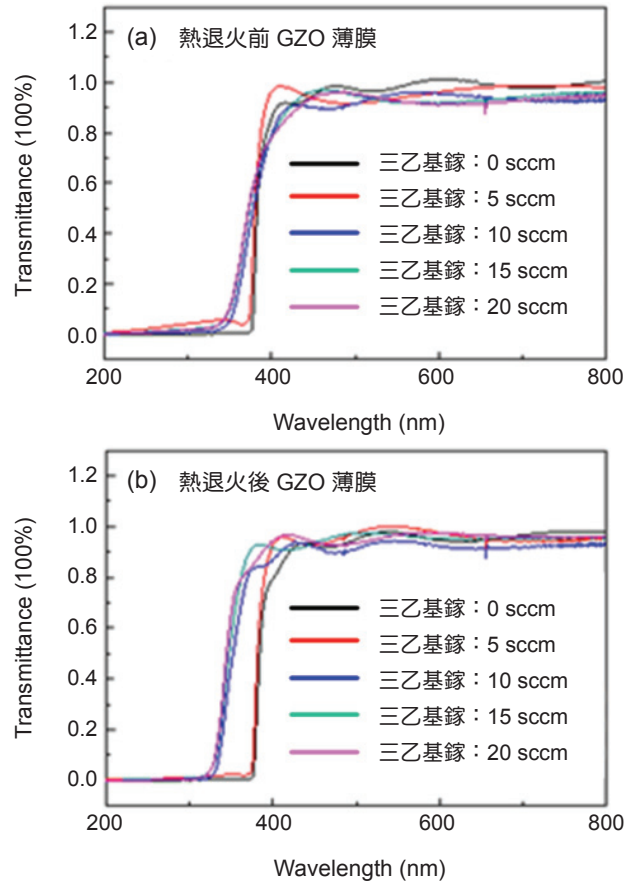


圖 4. 熱退火前 (a) 與熱退火後 (b) 的 GZO 薄膜之光穿透光譜。

類似的；這些薄膜的穿透率在波長為 334 nm 處增加並且在約 430 nm 處高於 90%。如圖 4(b) 所示，當 TEGa 流量為 0 和 5 sccm 時，快速熱退火處理並不影響這兩種薄膜在波長高於 375 nm 處的穿透率。而當 GZO 薄膜使用 TEGa 流量為 10–20 sccm 成長時，這三種薄膜經過熱退火後，其穿透率從波長為 325 nm 增加並在大約 388 nm 處高於 90%。與退火前薄膜相比，這三個退火後的 GZO 薄膜具有光穿透率約 9 nm 的藍移，這可能跟部分鎵原子從間隙位置轉移到 ZnO 中的主要晶格位置有關⁽¹⁵⁾。

接著使用 $\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2}$ 公式估算 GZO 薄膜的能隙值 (E_g)，其中 α 表示吸收係數，A 是比例常數， $h\nu$ 是入射光子能量。退火前與退火後 GZO 薄膜的能隙值可以藉由 $(\alpha h\nu)^2$ 對 $h\nu$ 作圖中利用外推的方法來獲得，如圖 5(a) 和 (b) 所示。當 TEGa 流量為 0 與 5 sccm 時，退火前樣品的能隙值皆約

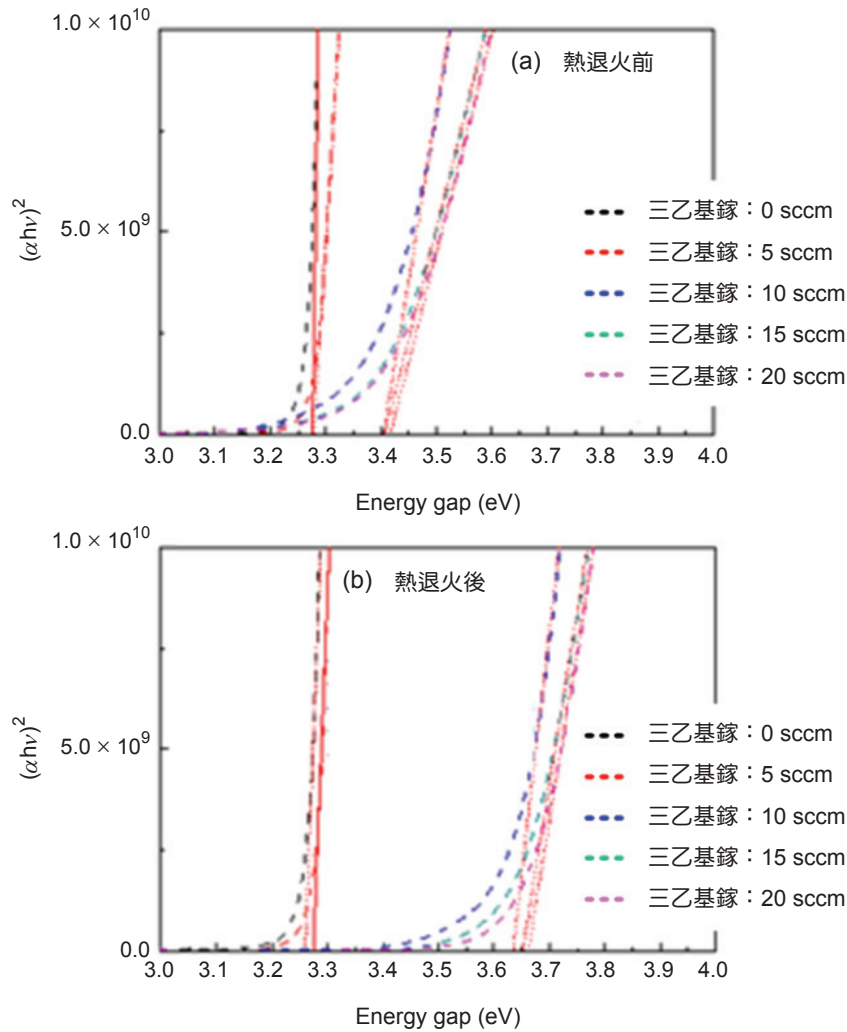


圖 5. 熱退火前 (a) 與熱退火後 (b) 的 GZO 薄膜藉由光穿透光譜獲得的能隙結果。

為 3.3 eV，此結果與這兩個樣品有幾乎一樣的晶體結構特性之結果一致。當 TEGa 流量為 10、15 和 20 sccm 時，此時退火前 GZO 薄膜的能隙值都藍移至 3.4 eV，這是因為鎵元素進一步的貢獻至 ZnO 結構中。當利用 TEGa 流量為 0 與 5 sccm 成長的薄膜經過熱退火後，此時薄膜的能隙值仍舊約為 3.3 eV，這與退火前樣品的能隙值一樣。另一方面，當三乙基鎵流量為 10、15 和 20 sccm 時所鍍製的 GZO 薄膜經過熱退火後，其薄膜的能隙值都藍移至 3.6 eV。在快速熱退火處理後，這三個薄膜的能隙藍移 (約 0.2 eV) 可能跟結晶性的改善或是更多鎵原子從間隙位置轉移到 ZnO 中的主要晶格位置有關。

圖 6(a) 和 (b) 顯示退火前與退火後 GZO 薄膜的歸一化光激發螢光光譜特性結果。當三乙基鎵流量為 0 和 5 sccm 時，退火前的樣品具有較高的 PL 強度，這是由於它們擁有較高的結晶性，如圖 1(a) 所示。這現象與我們先前的研究結果一致⁽¹⁶⁾，顯示較高的結晶性可以增加能隙峰的強度。我們可以觀察到，這兩個初鍍薄膜中的相對較窄的能隙峰之中心位置分別位於 3.3 和 3.1 eV (發光波長為 376 和 402 nm)。當 TEGa 流量為 5 sccm 時，退火前薄膜的能隙峰產生紅移現象，這可能是由於其晶體結構中的輕微結晶變形導致。根據表 1 的 XPS 結果，較少的鎵摻雜 (小於 0.1 at.%) 取代了鋅的位置。然而，這樣的鎵摻雜濃度是有助於能隙峰變

窄並且產生紅移現象。當 GZO 薄膜使用 10 和 20 sccm 的 TEGa 流量成長時，其退火前薄膜的 PL 特性幾乎一樣。它們的能隙發光峰由兩個子峰組成，集中在 2.9 和 3.3 eV 位置 (發光波長為 430 和 369 nm)，在 3.3 eV 處形成的發光峰是因為束縛激子的形成導致⁽¹⁷⁾。此外，根據過去有關 ZnO 薄膜的研究⁽¹⁸⁾，從間隙鋅原子階層到價帶之間的能量間隔剛好與 2.9 eV 的能量完全一致。因此，這說明我們在 PL 光譜中觀察到的藍光發光 (2.9 eV) 主要歸因於從間隙鋅原子階層到價帶的電子躍遷。另一

方面，如表 1 所示，以 15 和 20 sccm 的 TEGa 流量成長的樣品，其薄膜中的鎵濃度高於以 10 sccm 的 TEGa 流量所製備樣品的鎵濃度。然而，以 15 sccm 的 TEGa 流量成長的 GZO 薄膜，其 PL 結果卻與純的 ZnO 薄膜相似，這些爭議點可以歸因於鎵原子在晶格排列中的位置。鎵原子可以佔據雜質位置去形成間隙原子或是佔據主要晶格位置而產生三元化合物；鎵原子也可以同時佔據雜質和主要晶格位置。因此，有可能當 GZO 薄膜使用 TEGa 流量為 15 sccm 成長時，此時的鎵原子主要是取代鋅原子位置的。

如圖 6(b) 所示，與退火前的樣品相比，熱退火後的 ZnO 薄膜之 PL 光譜中的發光峰位置並沒有偏移。將 TEGa 流量增加至 5 sccm，PL 光譜顯示其熱退火後的 GZO 薄膜之發光峰位置略微藍移 (約 4 nm)；此外，其較寬的 PL 峰也消失了。當 5 sccm 的 TEGa 流量成長的 GZO 薄膜做快速熱退火處理後，可以提供足夠的能量去釋放其應力，導致結晶性的改善並因此使能隙發光峰藍移。與初鍍的樣品相比，當 TEGa 流量為 10 sccm 成長的 GZO 薄膜做快速熱退火處理後，此時中心位置接近 3.0 eV 的能隙發光峰強度明顯增加；這說明在快速熱退火處理後的樣品中，有更多的鎵原子取代鋅原子。當 GZO 薄膜以 15 和 20 sccm 的 TEGa 流量成長時，與這兩個退火前薄膜相比，PL 結果顯示熱退火處理後的樣品其中心位置在 3.0 和 2.9 eV 的發光峰強度降低。然而，這兩個樣品在熱處理之後，其中心位置在 3.35 eV 的發光峰強度卻顯著增加，這可能與束縛激子的明顯增強有關。這兩個樣品 (三乙基鎵流量為 15 和 20 sccm) 經過熱退火後，其較寬的 PL 峰產生輕微藍移 (約 5 nm)，這應該是由於它們的結晶性改善所引起。由於鎵間隙原子密度的減少，導致樣品的應力降低與產生藍移現象。

圖 7 為以 10–20 sccm 的 TEGa 流量成長的 GZO 薄膜之退火處理前後狀態的電阻率、載子遷移率和載子濃度。量測結果顯示，當薄膜以 TEGa 流量為 0 與 5 sccm 鍍製時，其電阻率高於霍爾量測可以偵測的最大值。如圖 7(a) 所示，當 TEGa 流量為 10、15 和 20 sccm 時，未進行熱處理的 GZO 薄膜的電阻率分別為 6.5×10^{-3} 、 7.2×10^{-3} 與 9.3

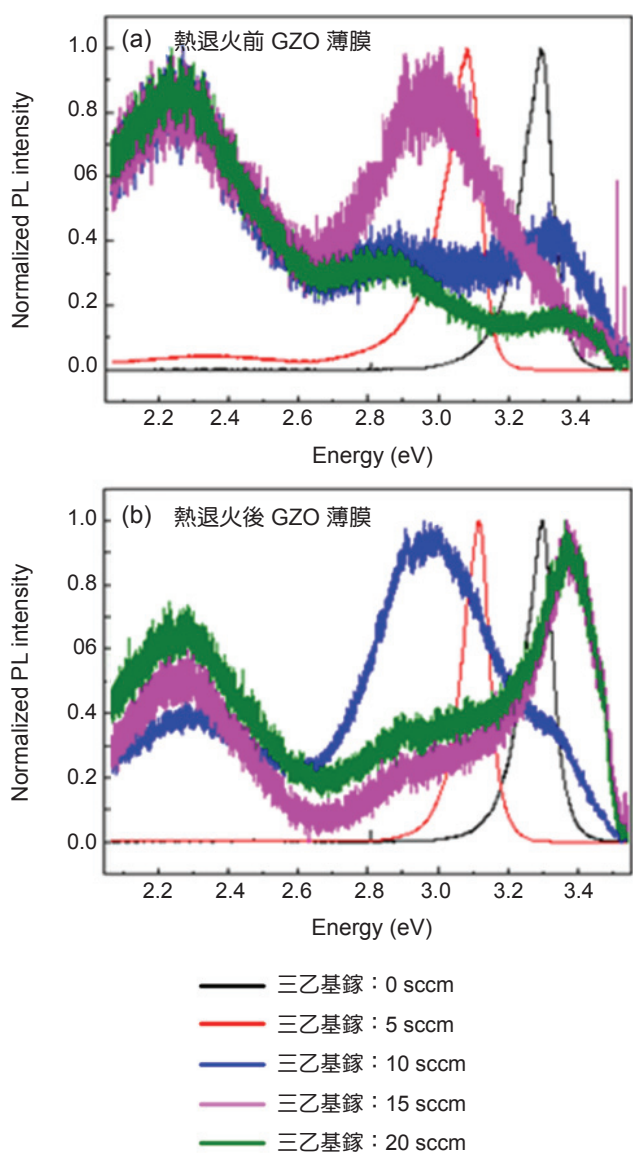


圖 6. 熱退火前 (a) 與熱退火後 (b) 的 GZO 薄膜之歸一化 PL 光譜。

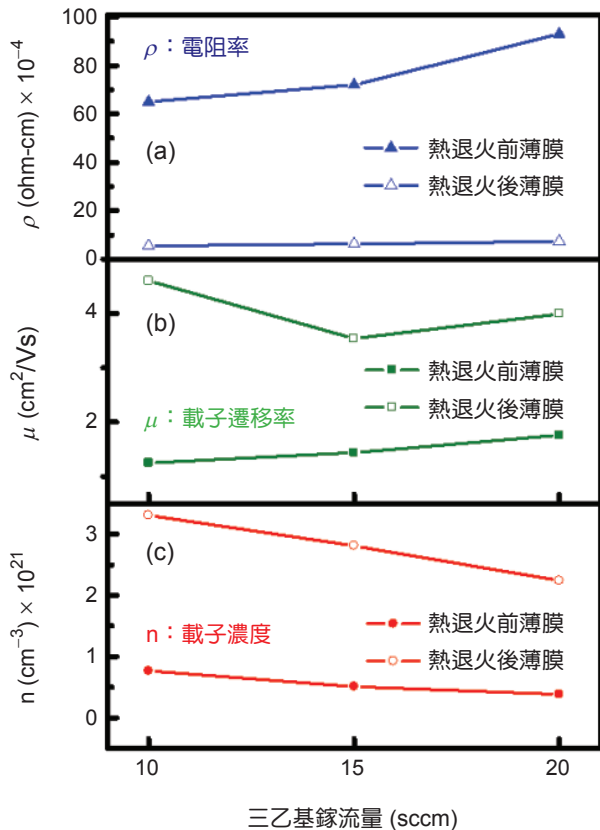


圖 7. 熱退火前後的 GZO 薄膜之 (a) 電阻率、(b) 載子遷移率以及 (c) 載子濃度對 TEGa 流量由 10 sccm 增加至 20 sccm 的變化。

$\times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 。很明顯地，以 TEGa 流量為 10 sccm 成長的 GZO 薄膜有最低的電阻率。在進行快速熱退火處理後，這三個 GZO 薄膜的電阻率分別降低至 5.5×10^{-4} 、 6.3×10^{-4} 和 $7.3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。另一方面，當 TEGa 流量為 10、15 與 20 sccm 時，其退火前 GZO 薄膜的載子遷移率分別為 1.3、1.4 和 $1.8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ，如圖 7(b) 所示。當進行快速熱退火處理後，這三個樣品的載子遷移率分別增加到 4.6、3.5 與 $4.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 。如圖 7(c) 所示，隨著 TEGa 流量從 10 sccm 增加到 20 sccm，初鍍的 GZO 薄膜之載子濃度從 7.6×10^{20} 下降到 $3.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ；而快速熱退火處理後，載子濃度則從 3.3×10^{21} 減少到 $2.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 。顯然地，電阻率隨著 TEGa 流量的提高而增加是由於載子濃度的降低所導致。基於上述結果得知，當 TEGa 流量為 10 sccm 時所鍍製的 GZO 薄膜搭配快速熱退火處理製程具有較佳

的電特性。很明顯地，快速熱退火處理可以有效地增加 GZO 薄膜的結晶性，使得樣品電阻率得以降低。

三、結論

本研究是利用有機金屬化學氣相沉積方法成長 GZO 薄膜，並探討銻濃度和快速熱退火處理製程對於薄膜的結構、光電與發光特性的影響。當 TEGa 流量為 0 與 5 sccm 時，為熱處理與熱退火之薄膜均顯示出相似的晶體結構與光穿透能隙值 (約 3.3 eV)。然而，PL 光譜量測發現當 TEGa 流量為 5 sccm 所成長的 GZO 薄膜之能隙會有紅移的現象，這可能與它的晶體結構變形有關。當使用 10、15 和 20 sccm 的 TEGa 流量成長 GZO 薄膜時，穿透光譜量測結果顯示這些磊晶成長薄膜的能隙值約為 3.4 eV；進行快速熱退火處理後，這三個薄膜的能隙值會有藍移的現象 (約 0.2 eV)。這表示從穿透光譜獲得的能隙值主要是由 GZO 薄膜的晶體結構決定。然而，透過 PL 量測發現，以 10–20 sccm 的 TEGa 流量成長 GZO 薄膜具有混合能隙的特性，這是歸因於它們的混合晶體結構以及銻原子在晶體結構中的位置所導致。此外，PL 光譜結果還提出了薄膜結晶性與能隙峰到寬帶發光峰的相對強度之間的關係。結晶性的增強伴隨著能隙峰的藍移現象，並且可以增加能隙到寬帶發光峰的相對強度。另一方面，間隙原子密度的降低伴隨著結晶性的提升，導致 GZO 薄膜的電阻率降低。很明顯地，快速熱退火處理製程可以降低 GZO 薄膜的功函數，這與 GZO 薄膜在熱處理後的電阻率降低結果一致。

參考文獻

1. C.M. Hsu, S.T. Lien, Y.J. Yang, J.Z. Chen, I.C. Cheng, C.C. Hsu, *Thin Solid Films.*, **570**, 423 (2014).
2. W.S. Liu, S.Y. Wu, C.H. Tseng, C.Y. Hung, *Thin Solid Films.*, **570**, 568 (2014).
3. M. Wang, Y. Gao, Z. Chen, C. Cao, J. Zhou, L. Dai, X. Guo, *Thin Solid Films.*, **544**, 419 (2013).
4. C.H. Ahn, S.Y. Lee, H.K. Cho, *Thin Solid Films.*, **545**, 106 (2013).

5. P. Banerjee, W.J. Lee, K.R. Bae, S.B. Lee, G.W. Rubloff, *J. Appl. Phys.*, **108**, 043504, (2010).
6. U. Ozgur, Y.I. Alivov, C.L.A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoc, *J. Appl. Phys.*, **98**, 041301 (2005).
7. J.H. Kim, B.D. Ahn, C.H. Lee, K.A. Jeon, H.S. Kang, S.Y. Lee, *J. Appl. Phys.*, **100**, 113515 (2006).
8. S.R. Jian, G.J. Chen, S.K. Wang, T.C. Lin, J.S.C. Jang, J.Y. Juang, Y.S. Lai, J.Y. Tseng, *Surf. Coat. Technol.*, **231**, 176 (2013).
9. V. Assuncao, E. Fortunato, A. Marques, H. Aguas, I. Ferreira, M.E.V. Costa, R. Martins, *Thin Solid Films.*, **427**, 401 (2003).
10. X. Yu, J. Ma, F. Ji, Y. Wang, X. Zhian, H. Ma, *Thin Solid Films.*, **483**, 296 (2005).
11. A. Tiburcio-Silver, A. Sanchez-Juarez, A. Avila-Garcia, *Sol. Cells.*, **55**, 3 (1998).
12. Z.F. Liu, F.K. Shan, Y.X. Li, B.C. Shin, Y.S. Yu, *J. Cryst. Growth.*, **259**, 130 (2003).
13. H.J. Ko, Y.F. Chen, S.K. Hong, H. Wensch, T. Yao, D.C. Look, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 3761 (2000).
14. P.K. Nayak, J. Yang, J. Kim, S. Chung, J. Jeong, C. Lee, Y. Hong, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **42**, 035102 (2009).
15. S.W. Xue, X.T. Zu, W.L. Zhou, H.X. Deng, X. Xiang, L. Zhang, H. Deng, *J. Alloys Compounds.*, **448**, 21 (2008).
16. P. Ravadgar, R.H. Horng, S.D. Yao, H.Y. Lee, B.R. Wu, S.L. Ou, L.W. Tu, *Opt. Exp.*, **21**, 24599 (2013).
17. A. El Manouni, F.J. Manjón, M. Mollar, B.Mari, R. Gómez, M.C. López, J.R. Ramos-Barrado, *Superlattices Microstruct.*, **39**, 185 (2006).
18. J. Zou, S. Zhou, X. Zhang, F. Su, X. Li, J. Xu, *J. Mater. Sci. Technol.*, **21**, 549 (2005).



黃瓊儀小姐為國立暨南國際大學電機工程研究所博士，現任國立交通大學電子研究所 博士後研究員。

Chiung-Yi Huang received her Ph. D. in Electrical Engineering from National Chi Nan University. She is currently a Postdoctoral Fellow of National Chiao Tung University.



歐信良先生為國立台灣大學材料科學與工程學研究所博士，現任大葉大學材料科學與工程學系專案助理教授。

Sin-Liang Ou received his Ph. D. in Materials Science and Engineering from National Taiwan University. He is currently a Project Assistant Professor of Da-Yeh University.



洪瑞華教授為國立中山大學電機工程研究所博士，現任國立交通大學電子研究所特聘教授。

Ray Hua Horng received her Ph. D. in Electrical Engineering from National Sun Yet-Sen University. She is currently a Distinguished Professor of National Chiao Tung University.