

第一章 緒論

自旋電子學 (spintronics) 在近年來有相當蓬勃的發展及研究，所謂的自旋電子學即是結合電子電荷以及電子自旋而增加電子可以被控制的維度，以增加其使用的廣度。而因應自旋電子學所產生的自旋電子元件目前也逐漸被提出，其中包含了稀磁性半導體 (diluted magnetic semiconductor, DMS)、巨磁阻元件 (giant magneto-resistance, GMR)、自旋場效電晶體 (spin-FET) 以及量子電腦 (quantum computer) [1-3]。

以目前所發展的自旋電子元件來說，大部分需要與半導體結合，但這樣的結合很容易在兩者接面處形成 Schottky barrier，此對電子而言是一個散射中心，導致電流的自旋極化率降低，因此讓半導體及磁性兩種特性共存於一個材料中，變成一個很重要的研究課題。2000 年時 Dietl 等人以 Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida-like (RKKY) 理論預測許多 p 型 (p-type) 稀磁性半導體的居禮溫度與半導體能隙有一定的關係。特別是寬能隙半導體材料與居禮溫度的關係，以 5% 的 Mn 添加到 GaN、GaAs、InN 等材料中，發現部份材料之居禮溫度可達到室溫以上。因此材料本質及能隙對於居禮溫度佔有非常重要的角色，並且隨著能隙增加而居禮溫度也跟著提高[4]。

實驗室近年來致力發展新的透明導電氧化物 (transparent conducting oxide, TCO) -ZnSnO₃，這樣的半導體材料已被證實同時具有 ZnO 在氫氣的環

境下不易被活化以及SnO₂耐強酸等的優點，同時在文獻上曾被提及是一個具有較ZnO更高能隙（3.3-3.9eV）的直接能隙半導體，所以是一個極具發展潛力的新興材料。2005年H.Q.Chiang等人開始研究ZnSnO₃非晶相薄膜在透明薄膜電晶體（transparent thin-film transistor，TTFT）的應用，由於具有高載子遷移率故被用來製作TTFT的通道層（channel layer）[5]。本實驗利用脈衝雷射蒸鍍法（pulse laser deposition system，PLD）成長由ZnO-SnO₂二元化合物產生的ZnSnO₃透明氧化物薄膜，並進一步的在半導體內摻雜Mn離子，期望可以找出一材料同時具有半導體及磁性共存的新材料。但本實驗的重點是在於製作具有高度磊晶結構的薄膜，因為當薄膜為磊晶結構時，內部的晶界數目就會減少，故可減低因晶界存在產生的電子產生散射，因此導致電子失去維持本身自旋量子態的能力，而使得整體的自旋極化率下降。

在本論文之中，吾人延續過去實驗室研究的薄膜的製程條件，來嘗試製備單相ZnSnO₃並希望可以藉由摻雜錳離子而改變電、光、磁等特性，期望此材料將會成為多功能元件的重要材料，並進一步希望未來能繼續朝輕薄短小的目標發展，使其能夠更廣泛的應用於透明電子元件上。

第二章 稀磁性半導體簡介

本實驗主要是要結合半導體與磁性兩種特性在同一材料內，而近年來的研究與此目標最為相近的材料即為稀磁性半導體，以下便針對稀磁性半導體材料的發展以及一些基本特性做說明。

2-1 稀磁性半導體發展

長久以來，磁性材料與半導體材料分別在各自的領域中受到重視及廣泛的研究[6]。而鐵磁性與半導體性質共存於「磁性半導體」(ferromagnetic semiconductor)，圖2-1 (A)，磁性元素在半導體中為長程有序的排列(long range ordering)，常見的材料為有EuO及一些具有半導體特性的尖晶石化合物(semiconducting spinels)等，但是它們皆較Si或GaAs難成長，往往成長一小塊晶體得花費很長的時間及昂貴的成本，且此類磁性半導體的居禮溫度(Curie temperature, T_c)大多無法超過100K。因此，同時結合磁與電兩大特性的自旋電子學之研究與應用已成為目前科學發展研究的主流領域之一，自旋電子元件之發展目的就是期望能夠在單一電子元件中，同時操控電子的電荷態以及自旋態這兩種自由度，以提升應用程度。因應這種自旋電子學所產生的新材料稱之為稀磁半導體(diluted magnetic semiconductor, DMS)，即是在半導體材料中摻雜少數過渡金屬原子，如：Mn、Fe、Co、Ni等，取代陽離子位置，圖2-1 (B)，

希望這樣能同時結合半導體性質與磁性於同一種材料中[3]。

1980年代對於稀磁半導體的研究，主軸放置在II-VI族稀磁半導體，其中如 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 及 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ [7]等。II-VI族半導體的優勢為對於磁性原子的溶解度較高。主要是因為Mn等磁性原子多以+2價為穩定態，與II-VI族半導體中陽離子的價數相同，故較容易取代陽離子；但也因此去形成p型或n型的半導體，大大地降低了材料的可利用性。

到了1990年代，則將稀磁半導體的研究焦點著重在III-V族稀磁半導體上。主要原因在於III-V族稀磁半導體較容易形成p型或n型半導體，擁有優異的電性，此外，大多能有效地呈現鐵磁態；然而其缺點在於磁性原子不易取代III-V族半導體，且若磁性離子濃度較高就會有第二相（the second phase）的形成，這限制了磁性原子在III-V族半導體材料的溶解度。由於材料磁性的強度與磁性原子摻雜在半導體材料的濃度有正相關，所以較低的溶解度也限制了材料所能達到磁性強度。

1989年Munekata等人[8-9]利用低溫分子束磊晶（LT-MBE）的方法，成功的合成 $(\text{In},\text{Mn})\text{As}$ ，其 T_c 約為35K [10-11]。不僅如此，1996年Ohno等人亦利用同一種方法，成長 $\text{Ga}_{0.947}\text{Mn}_{0.053}\text{As}$ ，其居禮溫度約為110K [11-12]，並且2000年，Dietl等人由Mean-field Zener model 及RKKY-like的理論預測，以Mn原子為主摻雜到GaN與ZnO形成p-type半導體可以得到 T_c 超過室溫的稀磁性半導體，圖2-2-1 (A) [13]。當此一理論計算公開發表後，再度引起許多科學家的

注意並投入相關研究，特別是對於寬能隙半導體材料中能隙與居禮溫度的關係。若以5%的Mn添加到GaN、GaAs、InN等材料中，無論是使用理論計算或是已發表的實驗皆可證明，發現這些材料之居禮溫度可達到室溫以上，圖2-2-1 (B) [4]，因此在稀磁性半導體中，材料本質及能隙對於居禮溫度佔有非常重要的角色，並且隨著能隙增加而居禮溫度也跟著提高。

目前常用來參雜過渡金屬的半導體有III-V族半導體如GaAs、GaN、GaP等，II-VI半導體則有ZnO、ZnSe、CdTe等，因為它們的產業技術是比較成熟的，可以減少未來新製程相容上的困難度，也有人採用氧化物如TiO₂來參雜過渡金屬，在室溫可觀察到其鐵磁性質[14]。

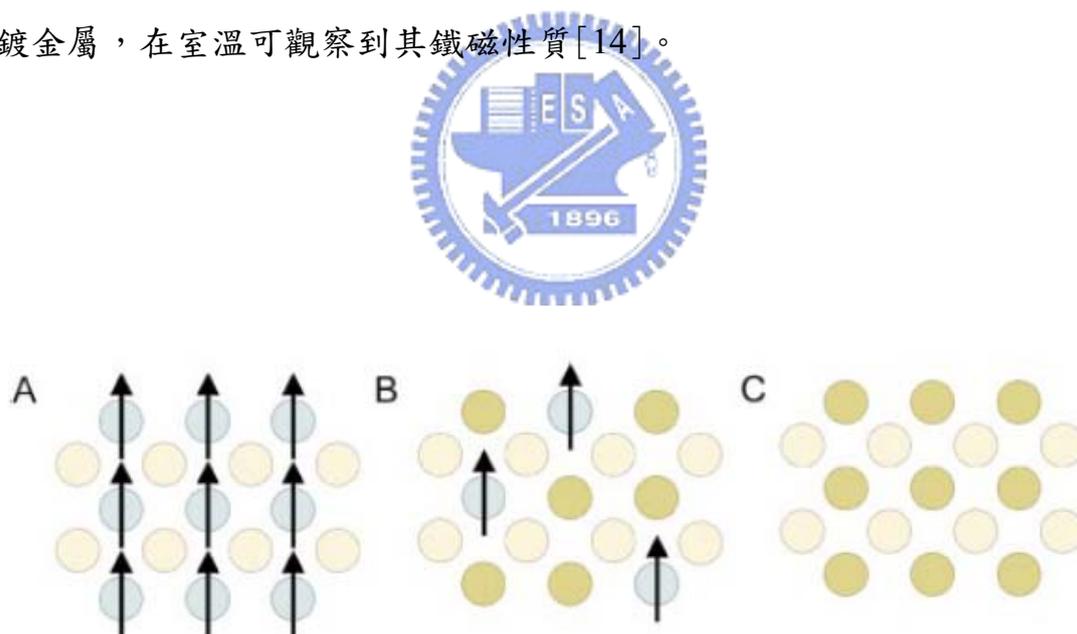
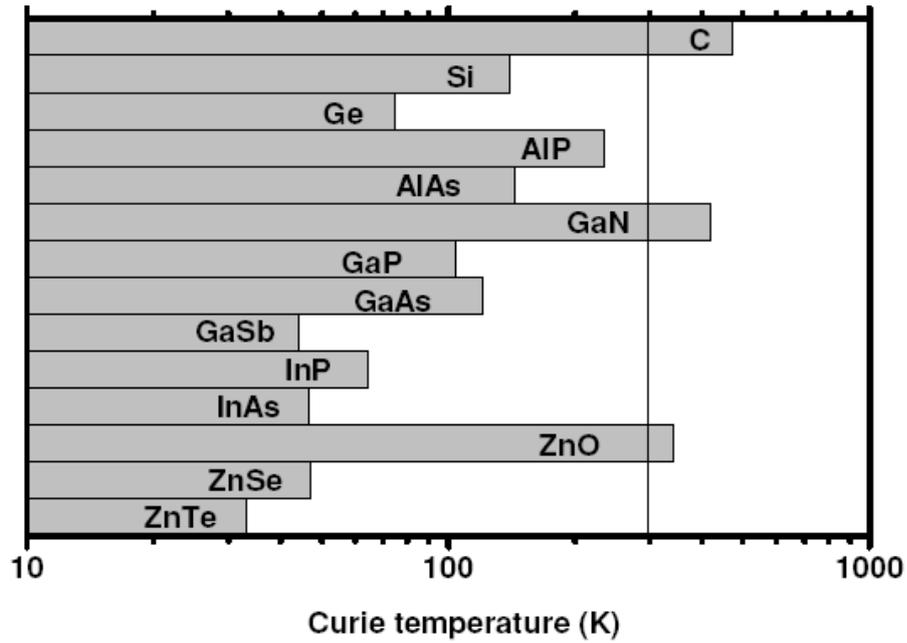
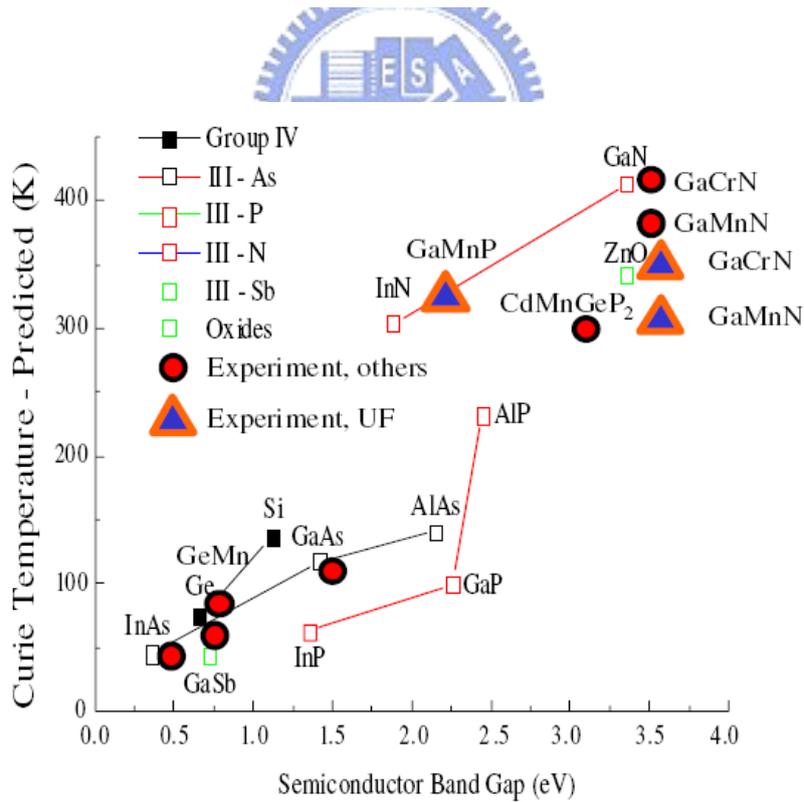


圖2-1 半導體材料與磁性材料的結合情形。
(A)磁性半導體磁性：半導體內磁性元素為週期性排列 (B)稀磁半導體：半導體內參雜少量磁性元素 (C)半導體(藍色圓點為磁性元素)。



(A) Dietl等人以RKKY理論預測許多p-type 稀磁性半導體的居禮溫度，實線標示為室溫（300 K） [13]。



(B) 寬能隙DMS之能隙與居禮溫度的關係[4]。

圖 2-2 理論預測 DMS 的 T_c

2-2 稀磁性半導體的磁性來源

目前為止有相當多的理論來解釋有關稀磁性半導體的磁性來源以及傳導磁性的機制，但不同理論之間仍有相當程度的爭議，截至目前為止被大家所接受的理論為是由載子引發的鐵磁性（carrier-induced ferromagnetism）。此一理論是在2000年時由Sato等人以侷域密度近似（local density approximation）下的ab initio計算探討摻雜Mn離子進入ZnO中的情況，該理論計算預測出以ZnO為主的稀磁性半導體的內部相互競爭之兩磁有序狀態能量差 $\Delta E = TE$

（anti-ferromagnetic ordering） $-TE$ （ferromagnetic ordering）可以決定其內部最終的磁性狀態，同時也說明了磁性與載子的形態（n-type或p-type）以及載子濃度間密切的關係，圖2-3[16]。翌年Sato等人又以第一原理（first principle）計算除了添加磁性原子外，同時也摻雜N原子（形成p-type）及Ga原子（形成n-type）來改變ZnO中載子的形態及濃度時，因磁性原子與載子的交互作用所導致的能量差， ΔE 。圖2-4顯示，以不同比例的摻雜Co、Fe及Ni離子所形成的n-type ZnO可以得到鐵磁性的穩定態，以及磁性大小與ZnO內載子的濃度關係[17]。

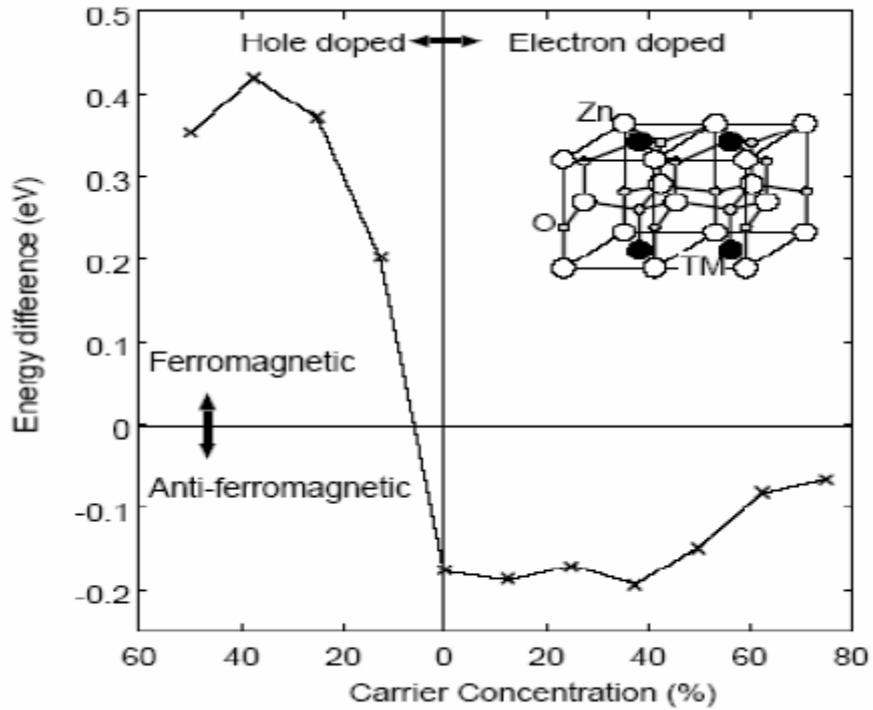


圖2-3 摻雜Mn離子的ZnO載子濃度和型態與磁性種類和大小的關係圖[16]。

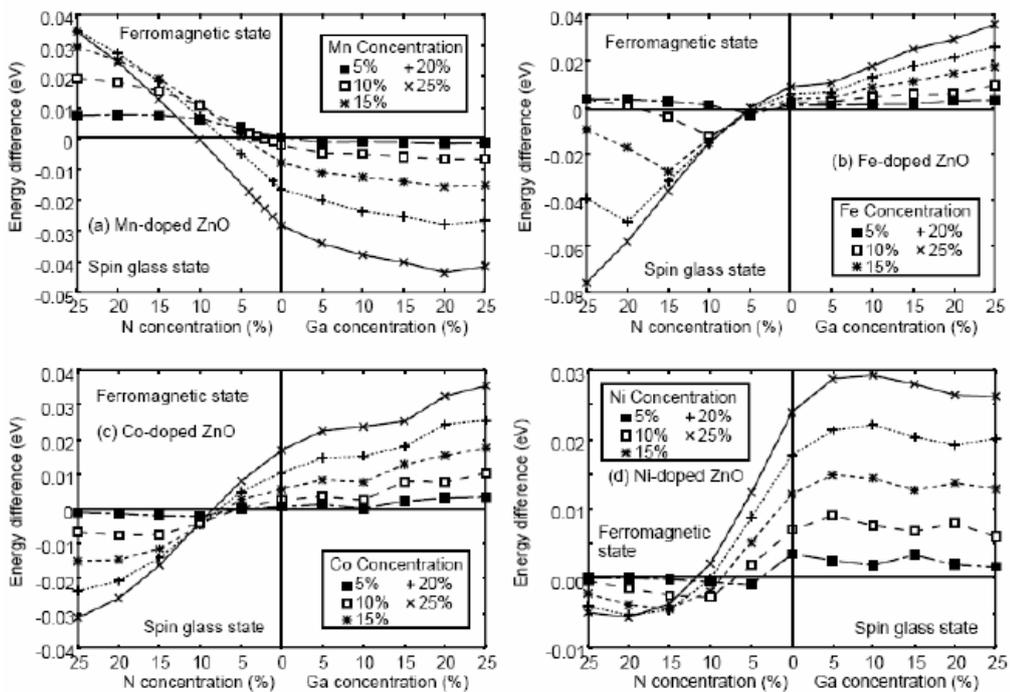


圖2-4 摻雜Mn、Fe、Ni、Co離子的ZnO載子濃度和型態與磁性種類和大小的關係圖[17]。

2-3 稀磁性半導體 (DMS) 相關研究所遭遇之難題

在DMS在製程上主要有幾個主要的課題需克服：

(1) 居禮溫度 (Curie temperature, T_c) 的提高：目前DMS普遍面臨主要的問題是 T_c 值無法高於室溫， T_c 若能提高至室溫以上，才有助於其材料在製成元件後在實際生活上的相關應用。其中包括理論計算及一些已經被發表的實驗證明，可知道在DMS中，材料本質及能隙對於居禮溫度佔有非常重要的角色，並且隨著能隙增加而居禮溫度也跟著提高。

(2) 在DMS的研究中，另外一個重要的議題就是磁性來源的確認。當磁性過鍍金屬原子摻雜進入半導體之中時，原本是預期這些摻雜原子能夠均勻分散於半導體之中，而非形成磁性原子團 (magnetic clusters) 或析出物 (precipitates)。因為當這些磁性析出物產生後，將會貢獻到整體的磁訊號表現，而無法得到本質性 (intrinsic) 的DMS，且第二相會形成材料的散射中心 (scattering center)，而使電子平均自由路徑下降，使半導體特性變差，且DMS是希望藉由載子和磁性原子交互作用而產生磁性貢獻，才能利用此一性質控制電流改變其磁特性，若有第二相形成，就無法確定磁性質來源由何而來。

可是目前為止，眾多發表的文獻對於所觀察到的DMS鐵磁性形成的機制仍有很大的歧異有待釐清[18-20]。本實驗的目的之一即是希望能對這些課題作深入而有系統的研究。

第三章 實驗方法

3-1 樣品製備

本實驗進行大致分為以下流程：靶材製備、薄膜磊晶成長、電性及磁性量測、高溫真空熱處理等。

薄膜晶相分析則是使用 X ray θ -2 θ 繞射掃描以及 X ray ϕ 方向掃描。

以下針對各種製備、分析方式做介紹。

3-1-1 靶材製備：

本實驗主要使用的靶材為 Mn:ZnSnO_3 (Mn 5 at %)，靶材製備方式如下：

1. 將高純度 (99.99%) 之 ZnO 、 SnO_2 、 MnCO_3 粉末以微量天秤量取所需之量後倒入瑪瑙研鉢中，研磨40~60分鐘，使其混合均勻。
2. 將已混合均勻之粉末倒入氧化鋁坩鍋中，置入高溫爐中升溫至1100°C 進行反應。
3. 在高溫中燒結8~10小時後取出，重複將混合物置入瑪瑙研鉢中研磨30分鐘，再置入高溫8~10小時，以確保均勻反應，此步驟約重複3次。
4. 將合成物置於模具中壓鑄成塊材，置於氧化鋁板上，送入高溫爐中，再以約1100°C 燒結24小時。
5. 刮取燒結的靶材粉末，以 X ray θ -2 θ 掃描，以確認靶材所成相是否吻合所需

要的相。因摻雜Mn離子主要目的是為了取代Zn離子，因此所製備出的靶最好沒有其他的相存在。圖 3-1 為X ray繞射結果，可以發現摻雜Mn離子於ZnO-SnO₂後，並未造成其他的相出現，而燒結後的靶材主要為Zn₂SnO₄及SnO₂的混合物。

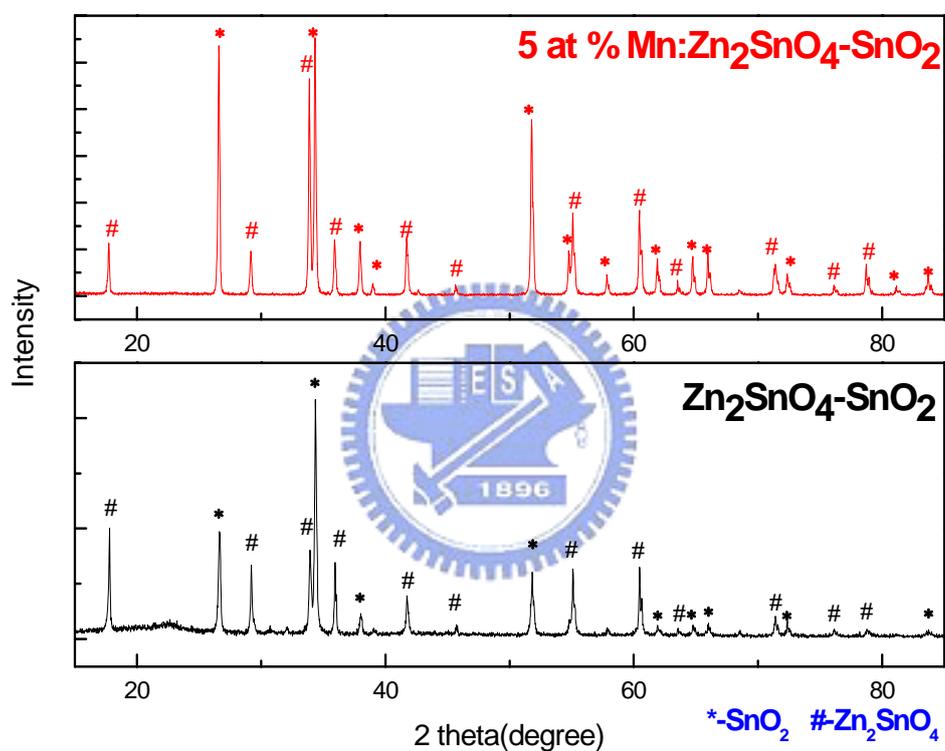


圖 3-1 未摻雜與摻雜 Mn 離子靶的 XRD 圖形。

3-1-2 薄膜製備：

本實驗室所採用的薄膜製備方式為脈衝雷射蒸鍍法（Pulse Laser Deposition System, PLD），所使用的雷射為 KrF 準分子雷射（波長 248nm，脈衝寬度約為 20~30ns，脈衝頻率 5Hz）。

裝置配置如圖 3-2 所示，雷射光導引並聚焦於旋轉靶材之上，雷射脈衝將瞬間蒸發出一部份靶材物質，並噴發至基板之上。我們使用加熱器、溫控裝置並且控制腔體內的氧氣壓力，準確地使薄膜成長在所需要的條件。本實驗所使用的基板為 Al₂O₃ (0001)。以下為脈衝雷射鍍膜的詳細流程：

1. 分別使用丙酮（acetone）、甲醇（methanol）及去離子水（DI water），以超音波震盪器去除油質及表面的殘留物。
2. 重複上述步驟 3 次。
3. 使用銀膠將洗清過的基板黏在鋼板基座上。
4. 加熱鋼板約 10 min，將銀膠烤乾後，使用氮氣槍將基板表面吹乾淨。
5. 將鋼板固定在 PLD 真空腔內的固定架上，並以倍頻 Nd:YAG 雷射光檢視準分子雷射出光的路徑及聚焦於靶材上之位置。
6. 開機械幫浦（rotary pump），至壓力小於 2×10^{-2} torr 之後，關機械幫浦閥門，開渦輪幫浦（turbo pump），使壓力抽至 2×10^{-6} torr 以下。
7. 加熱基板使其升溫至鍍膜溫度，並且通入充氧氣進入真空腔至鍍膜壓力，等預定溫度與氧壓穩定後，啟動雷射開始鍍膜。



8. 待鍍膜完成時，關掉加熱器，關閉抽真空閘，並於真空腔通入大量的氧氣，進行淬冷 (quench)，當到達室溫即可拿出樣品。

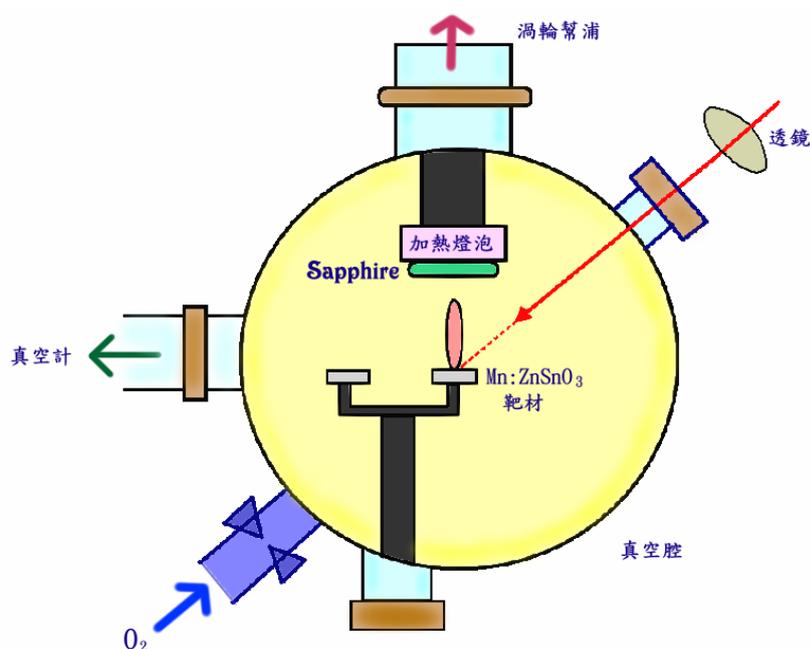


圖 3-2 雷射鍍膜系統配置示意圖。

3-2 薄膜結構分析：

3-2-1 X ray $2\theta - \theta$ 繞射掃描：

利用X-ray $2\theta - \theta$ 繞射可檢視薄膜之晶相結構及其軸向。X-ray繞射分析儀為MAC二環式繞射儀，其樣品固定座之法線與X光入射夾角 θ 可以改變，且偵

測器也可以隨著角的轉動而作 2θ 角的變動。當X光入射樣品時，會產生繞射，

由Bragg繞射條件： $2d\sin\theta = n\lambda$

其中 d 為晶格平面間的距離； θ 為入射光與樣品間之夾角； λ 為入射光波長； n 為正整數，通常為1。

根據Bragg繞射原理，當入射光與樣品之間角度移動 θ 時，則偵測器需在相對移動 2θ 之處，才可以量到此建設性干涉的峰值。系統入射光的角度（ θ ）可由 0° 掃到 45° ，而偵測器角度（ 2θ ）亦可由 0° 轉到 90° ，再依據強度（ I ）對角度（ 2θ ）的關係圖，便可由PCPDFWIN資料庫比對得知此薄膜的晶相以及薄膜成長的軸向為何。



3-2-2 X ray φ 方向掃描

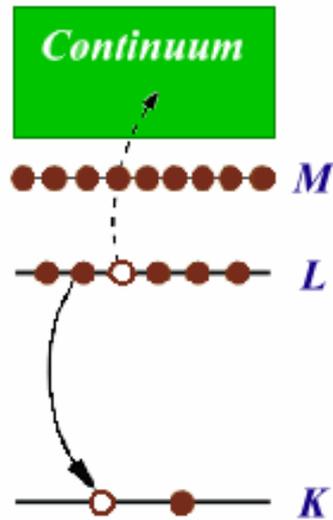
將sapphire（0001）基板定位於四環繞射儀的中心位置（入射光在 $\theta = 0^\circ$ 、 $\chi = -90^\circ$ 、 $\varphi = 0^\circ$ 時沿著基板的方向入射），只要我們能夠計算出sapphire（0001）晶格結構在倒晶格空間（ k space）中，所有的倒晶格向量 \vec{G}_{hkl} 的相對關係，再搭配儀器移動 θ 、 2θ 、 χ 或 φ 的角度，就可以量測到sapphire（0001）晶格結構任何平面的繞射峰值。

φ -scanning大致可以想成找到特定的繞射峰值後，沿樣品表面法線方向做 360° 的旋轉掃描。如果此薄膜為三重對稱 φ ，且當 φ 方向旋轉 360° 時，則偵測器則會偵測到三個幾乎強度相當的峰值，且 φ 角相差 120° 。

3-2-3 X ray 吸收光譜近邊緣結構 (XANES ; X ray absorption near edge structure) :

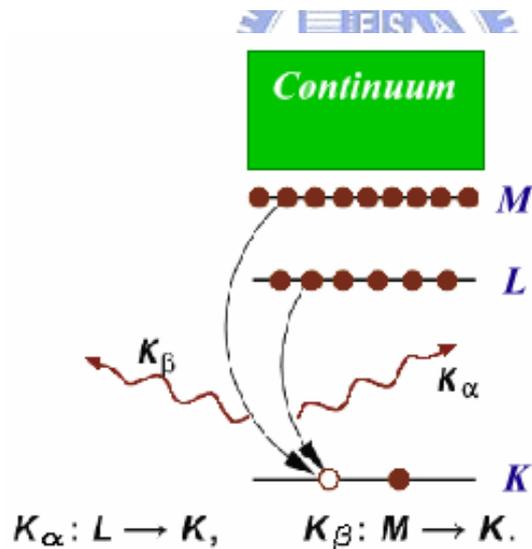
將製備的薄膜樣品在國家同步輻射研究中心 (NSRRC ; National Synchrotron Radiation Research Center) 的6m high energy spherical grating monochromator (6m HSGM) 光束線進行X光吸收光譜量測。

XANES主要是分析材料的空軌域電子組態(電洞)之極佳工具。從XANES光譜分析中可量測兩種數據：全電子產率 (total electron yield) 與X ray螢光產率 (X ray fluorescence yield)。當X光照射樣品會激發內部的光電子往樣品的表面移動，但由於電子的平均自由路徑之牽制，會使得較深層的電子不易至連續態，故全電子產率較適合作樣品表面特性之量測。而X光將光電子激發後會留下空軌域，較高能階的電子將會佔據此空軌域而放出光子而產生螢光，如圖3-3。因為螢光是由光子所組成，故並不會受到庫倫作用力的牽制，因此X光螢光產率是用來作樣品整體的電子結構特性分析。



Auger Effect: An electron is promoted to the continuum from another core-level.

(a) X ray 打入樣品激發電子躍遷使電子至連續態。



X-ray Fluorescence: An x-ray with energy = the difference of the core-levels is emitted.

(b) X ray 打入樣品激發內層電子躍遷至空軌域，外層電子掉至內層電洞，因而產生螢光。

圖3-3 X ray 吸收光譜之電子及螢光產率原理示意圖。

3.3 真空熱處理（控氧）

影響稀磁性半導體影響磁性來源的原因有很多，其載子濃度多寡為主要的因素之一，而此材料載子濃度主要是由氧缺陷所造成的，因此藉著控制薄膜內的氧含量以改變載子濃度。本實驗是採用定溫控氧法，即先在760torr的壓力下加熱補氧，之後便在定溫下採不同的壓力下作熱處理。

熱處理流程如下：

1. 將薄膜用丙酮跟甲醇清乾洗後放入石英管內，然後再將石英管置入高溫爐中。
2. 抽真空，當石英管內的壓力降至 5×10^{-6} torr以下放高純度氧氣（99.999%）使石英管內充滿高純氧，之後執行升溫（速率： $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ），至溫度到達目標溫度（本實驗是升溫至 300°C ）時，此時關掉抽氣幫浦的閥門，進行30分鐘熱處理。
3. 完成之後，將石英管放入以冰塊中進行淬冷（quench）約5分鐘。
4. 石英管冷卻後，再置於高溫爐中，抽真空使壓力降至 5×10^{-6} torr以下，此時將抽氣幫浦的閥門關小，並且開始執行升溫（速率： $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ）使溫度到達 300°C ，進行30分鐘~1小時的真空熱處理。
5. 完成之後，在次將石英管放入冰水中進行quench，完成樣品熱處理。

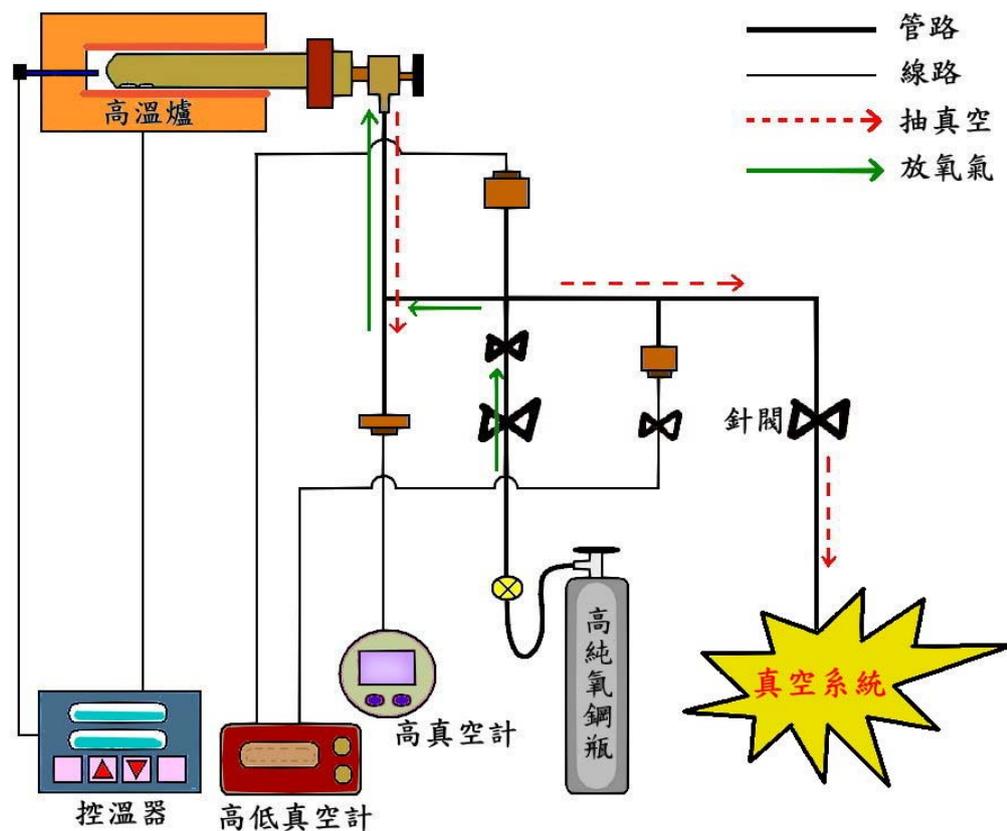


圖3-4 熱處理（控氧）系統配置示意圖。

3-4 拉塞福背向散射（Rutherford backscattering spectrum，RBS）

拉塞福背向散射通常是使用低能量的 α 粒子轟擊待測樣品。其裝置示意圖，如圖3-5，加速器提供2MeV α 粒子由左側射入，靶室的真空度須維持於 10^{-6} torr以下，在實驗室角度 160° 附近安裝矽晶表面勢壘偵測器（silicon surface barrier detector），收集散射出的 α 粒子，再經過放大器（amplifier）、多頻

分析儀 (multiple channel analyzer) 等將訊號傳送至電腦分析可測量出試片的組成、厚度以及縱深分布。

RBS所牽涉到的物理參數包括：(1) 運動因子 (kinematic factor, K)，判定待測樣品的元素種類；(2) 散射截面 (scattering cross section)，用來分析樣品內元素含量；(3) 能量損失率 (Stopping Power)，決定樣品內特定元素的分佈深度。

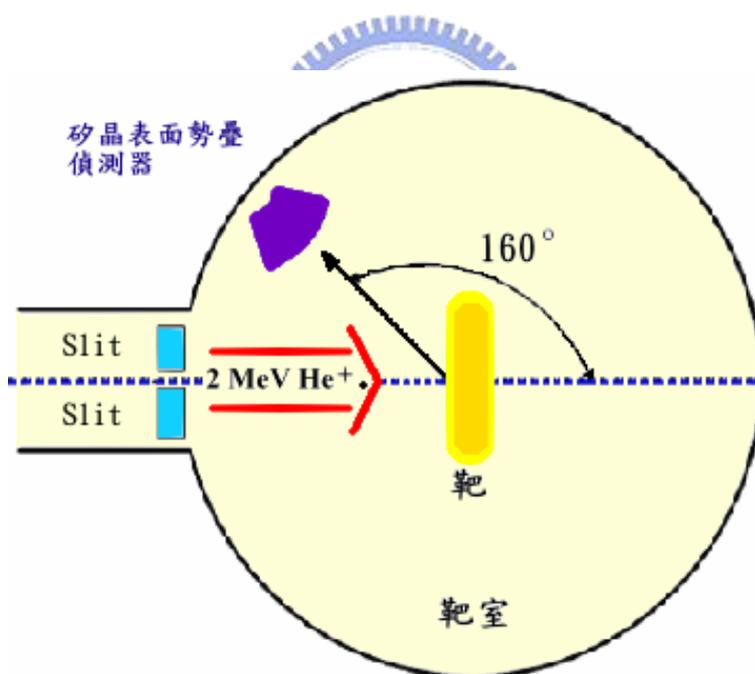


圖3-5 拉塞福背向散腔室射示意圖。

3-5 超導量子干涉磁量儀 (Superconducting Quantum Interference Device, SQUID)

SQUID是利用超導量子穿隧效應(也稱為約瑟芬結隧道效應)所製造出的精密電磁訊號檢測元件。當SQUID的超導線圈於超導態時,其對於外在磁場的改變會有相對應的電流變化產生,且具有很高的靈敏度,因此可被用來當作磁訊號的分析工具。

SQUID系統主要有溫控系統、超導磁鐵系統、SQUID偵測系統、樣品移動系統、氣體處理系統、液氮杜瓦瓶系統及電腦控制系統組成。磁場強度為±7 Tesla,工作溫度的範圍為1.8~800 K,磁矩範圍: $5 \times 10^{-8} \sim 250$ emu。



圖 3-6 超導量子干涉儀配置示意圖。

3-6 掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM)

掃描式電子顯微鏡主要的工作原理為電子槍內熱電組絲產生之熱電子經外加 0.5~30 kV 的加速電壓使電子槍產生電子束，聚焦成一點後照射在試片上。電子束與試片表面作用後會激發出來各種訊號。一般掃描式電子顯微鏡所偵測的訊號為二次電子與背向散射電子，由於二次電子來自微弱鍵結電子，因此只有在距離試片表面 50~500 Å 的範圍內的二次電子才有機會逃出表面而被偵測到，所以二次電子的數量會受到材料表面起伏影響，這些電子經偵測器偵測後會將訊號放大處理，然後由螢幕輸出影像，因此透過二次電子影像 (secondary electron image, SEI) 可觀察到試片表面的表面型態。



3-7 紫外線光譜儀 (Spectrophotometer UV solution)

透明導電薄膜意指在可見光範圍內(波長 380nm-700nm)具有高透光率 (80%以上)。本實驗使用的機型為 HITACHI 公司生產的 U-2010 型紫外線光譜儀，量測範圍從 190nm 至 1100nm。量測前，須先將兩片空基板分別放在樣品座 (sample compartment) 的參考端 (reference side) 及樣品端 (sample side)，完成校正基準 (baseline) 的動作後，接著將樣品放置於樣品端，並於參考端上放置基板，量測時則可扣除基板的訊號。

透光率的量測是將不同波長的光照射樣品，樣品在不同波段會受到不同折射率 (refractive index)、吸收係數 (absorption coefficient)、消光係數 (extinction

coefficient)及樣品薄膜厚度的影響。當入射光能量大於能隙時，會將價帶的電子激發到導帶，所以透光範圍在短波長的邊界是由能隙決定。而 ZnSnO_3 薄膜被認為是一種直接能隙 (optical direct band gap) 材料，所以其能隙可以 (3-1) 及 (3-2) 式得到 [21]：

$$\alpha = C(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (3-1)$$

$$T = (1 - R)^2 e^{-\alpha d} \quad (3-2)$$

其中C是直接躍遷的常數 (constant for direct transition)， α 是光的收係數 (optical absorption coefficient)，T為穿透率(transmittance)，R為反射率(reflectance) 以及d為薄膜厚度。

透光的範圍在短波長邊界線是由能隙所決定，而在長波長邊界線則是由電漿頻率所決定。電漿頻率與載子的振動有關，當載子濃度增加時，電漿頻率也會隨之上昇。載子濃度變大時，自由電子會吸收振動頻率比電漿頻率低的光而影響透光率。

第四章 薄膜晶相結構與組成

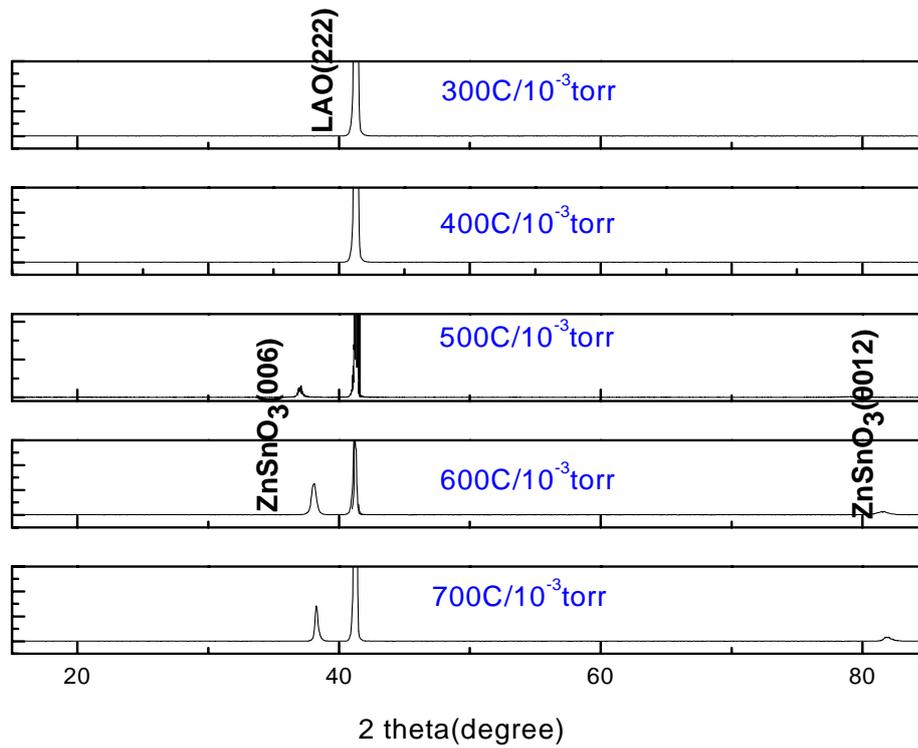
4-1 基板 LAO (111)

當薄膜晶界越多會讓帶有自旋化的電子通過這些晶界時受到散射，而使得自旋化電子數目降低，因此薄膜結晶程度的好壞對於磁性強弱會有一定的關係，因此我們以與ZnSnO₃晶體具有高匹配程度的LAO (111) 基板，期望可以成長出具有更佳結晶程度的ZnSnO₃薄膜。

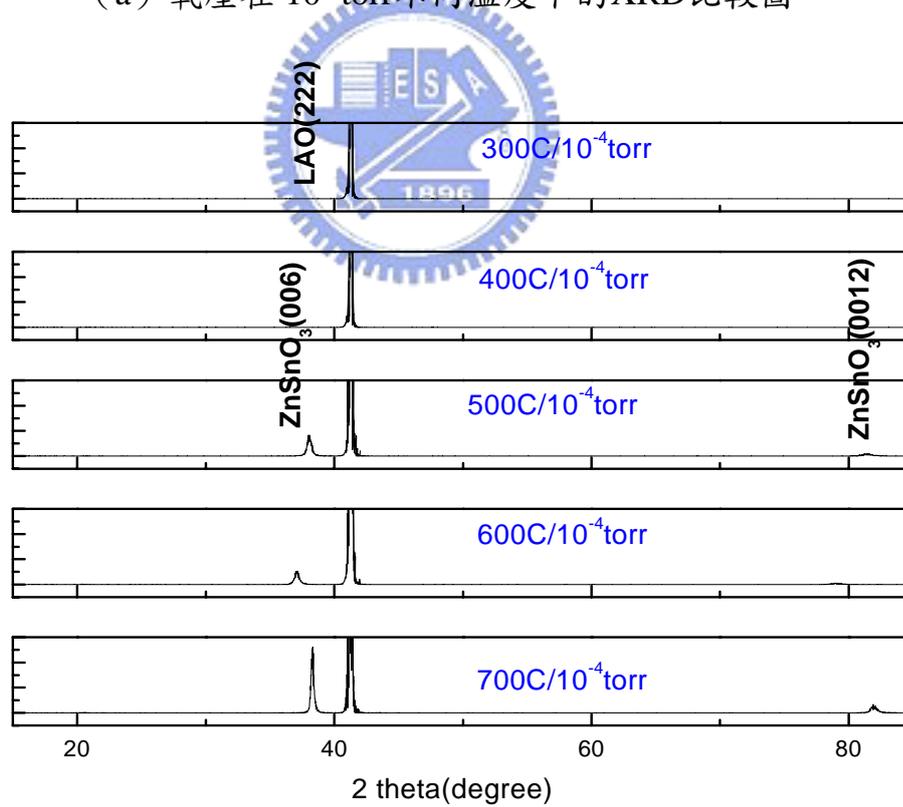
由過去實驗經驗得知，在低氧壓的成長條件下較不容易有其他雜相的出現，因此本實驗同時嘗試了 10⁻³ torr 以及 10⁻⁴ torr 的條件下，改變基板溫度從 400°C 至 700°C 來製備的薄膜，完成鍍膜後，利用 X ray 繞射儀來作粗略的判定樣品的品質以及樣品晶相的純度，如圖 4-1 之 XRD 結果所示，可以發現到氧壓為 10⁻³ torr 或 10⁻⁴ torr 下在越高溫成長的薄膜，可以得到結晶相較佳的單相 (single phase) 薄膜。因此，我們可以了解到要成長 ZnSnO₃ 這樣結晶性佳的薄膜最適合的條件是在高溫低氧壓的情況。

除了做粗略的結構判定之外，我們更進一步的利用 SEM 中的 EDX 來做薄膜組成的成分分析，以進一步驗證鍍膜所得的晶相，表 4-1 為在不同條件下由 EDX 所得薄膜中鋅及錫的成分比例表。由表 4-1 可以看出，在 300°C ~ 500°C 時 Zn : Sn ≐ 1 : 1，但此時因為溫度過低，而使得薄膜的結晶性差，所以即使 EDX 顯示鋅錫含量比例正確但卻無法成長出我們所需要的薄膜晶相。而當溫度上升

至 600°C 時 Zn 原子的比例就會開始下降至 Sn 原子的一半，再上升至 700°C 時 Zn 原子的比例驟減。這是一項令人意外的發現。由於本實驗是利用脈衝雷射蒸鍍系統（pulse laser deposition, PLD）製備薄膜，PLD 是利用高功率脈衝雷射光束，導入真空腔內的靶材上，當雷射光束照射靶材表面，表面會吸收高能量瞬間氣化形成一團具有高動能的電漿氣體，噴射至待鍍基板上形成薄膜，這樣的蒸鍍過程非常短暫，故在一般情況下預期薄膜的成分與靶材比例應該會大致相等。但 EDX 成分分析的結果，卻顯示 Zn 原子與 Sn 原子比例相差相當懸殊。因此我們懷疑雖然 XRD 結果顯示薄膜應為單一相 ZnSnO₃ 並未能形成，但事實上形成的可能為晶格常數極為接近的另一晶相。因此原先設定要利用 PLD 成長薄膜可以維持成分的特性，以及利用基板與 ZnSnO₃ 晶體具有晶格高匹配程度，而直接成長出單相 ZnSnO₃ 的想法，可能需要適度的修正。



(a) 氧壓在 10^{-3} torr 不同溫度下的XRD比較圖。



(b) 氧壓在 10^{-4} torr 不同溫度下的XRD比較圖。

圖 4-1 氧壓在 10^{-3} torr 與 10^{-4} torr 不同溫度下在LAO (111) 成長薄膜的XRD比較圖。

溫度 (°C)	Zn/Zn + Sn (%)
300	51
400	51
500	49
600	24
700	8

(a) 氧壓 10^{-3} torr 下不同溫度EDX的比較。

溫度 (°C)	Zn/Zn + Sn (%)
300	51
400	52
500	52
600	22
700	3

(b) 氧壓 10^{-3} torr 下不同溫度EDX的比較。

表 4-1 氧壓 10^{-3} torr 與 10^{-4} torr 在 300°C ~ 700°C 時的EDX比較。

4-2 非晶相薄膜的熱處理

以高匹配程度的基板及雷射鍍膜方式由上面的分析發現Zn原子並未如預期保持原來的化學劑量比而未能形成預期的 ZnSnO_3 單相薄膜。我們推測Zn原子未能存留於薄膜中的原因可能有二：1) 低壓高溫下，Zn原子由靶材直接揮發，2) Zn原子在基板上的滯留係數 (sticking coefficient) 過低所致。不管如何，在低壓高溫下Zn原子的消失似乎是無法改變的現象，而在低壓低溫卻又無法成長出結晶性良好的薄膜，因此我們嘗試改用間接的方式來成長薄膜。

從表 4-3 可發現在 $300^\circ\text{C}\sim 500^\circ\text{C}$ 時Zn原子可以保留在基板上，為了留住Zn原子我們就在低氧壓低溫 (10^{-3} torr, 300°C) 的條件下先成長非晶相 (amorphous) 的薄膜，再充氧氣將壓力上升至 400torr後，分別以 600°C ， 650°C ， 700°C ， 750°C 的高溫做熱處理，期望在較高溫的條件下可以讓薄膜內的原子可以重新排列，達到可以同時增加薄膜的結晶性及維持成分比例的目的。選擇 300°C 成長薄膜是因為要讓薄膜內Zn原子：Sn原子 $\approx 1:1$ ，而 500°C 的溫度雖然比例接近，但薄膜內已經開始有結晶相的產生，故不選用。使用 400torr的氧壓是為了避免低壓且高溫的環境下又讓Zn原子再度消失。

檢視四個不同熱處理溫度的薄膜，表 4-2，發現利用低氧壓低溫成長的薄膜的確可以保留住Zn原子的比例，也代表說基板上擁有Zn原子：Sn原子 $\approx 1:1$ 這樣的比例，但進一步做熱處理後，再利用X ray繞射儀檢測薄膜的晶相以及結構。由圖 4-2，在薄膜內分別出現了 Zn_2SnO_4 (311)，(622) 的晶相，也就

是說即使我們將Zn原子保留在具有高晶格匹配程度的基板上面，想要藉著熱處理讓原子重新排列鍵結卻仍未能順利重新成長出ZnSnO₃的晶體，反而只成長出熱力學上穩定的Zn₂SnO₄晶體。

4-3 基板 sapphire (0001)

雖然sapphire基板與薄膜之間的晶格匹配程度不像LAO (111) 這麼高，由過去實驗室的研究結果顯示，sapphire (0001) 可能可以順利成長出單相的ZnSnO₃，因此我們便改用sapphire基板來重現實驗的成果。我們選擇在 10⁻³torr 下成長各種不同溫度的薄膜，來檢視Zn原子的比例，表 4-3，發現到在室溫下，Zn原子所佔的比例是大於Sn原子的，而一直上升到 500°C 時，Zn原子與Sn原子仍維持在 1 : 1，而溫度上升至 700°C 時Zn原子的已經幾乎要消失了。從這邊可以了解到使用PLD成長薄膜，無論是使用何種基板在低壓 (10⁻³torr) 高溫的情況下都會讓Zn原子無法附著於基板上，但我們仍推測或許附著上去少量的Zn原子可以利用與基板晶格匹配程度高的優勢來將Zn₂SnO₄ 及SnO₂這兩種成分重新排列成為ZnSnO₃。

4-4 Mn 離子摻雜的薄膜

由於EDX分析顯示無論是使用LAO (111) 或者是sapphire (0001) 基板兩者的Zn原子比例都不多，所以推測Zn原子無法附著應該不是基板的問題，再

者對於DMS材料而言，是較容易發生在有高度磊晶構造的薄膜上面，因此即使我們製備的薄膜雖未能如預期的製出單相的 ZnSnO_3 ，但在低壓高溫的情況下的確可以成長出結晶性良好的薄膜，所以我們能選用這樣的成長條件來製備薄膜，或許能有機會成長出DMS材料。而在經濟上的考量我們希望這樣的材料可以被量產，所以我們選擇較便宜的sapphire (0001) 基板來作為我們摻雜Mn原子薄膜研究的基板。

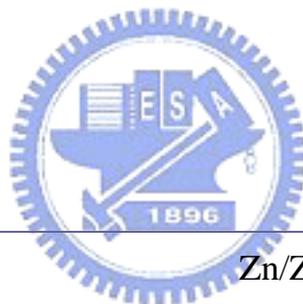
由於我們希望我們的薄膜具有高度的磊晶結構，因此在成長條件我們選擇了高溫的成長條件分別是在 10^{-3} torr以及 10^{-4} torr氧壓下 700°C 與 750°C 的四片薄膜。由X ray繞射儀可以發現摻雜Mn離子的薄膜以及未摻雜的薄膜皆出現相同位置的繞射面，如圖 4-3 所示，也就是說這五個樣品所存在的繞射面應該是一致的。



除了做初步的晶面的判定外，同時我們也做了成分分析，想要了解薄膜的成分，因此再度使用 SEM 的 EDX 做成分分析，為了確認 EDX 成分分析的準確性，我們也拿了已知的靶材比例來作確認，以便了解 EDX 在成分分析上面的所造成的誤差大小。由下表可發現，四個摻雜 Mn 離子的薄膜與未摻雜的薄膜相比，Zn 原子的比例都差不多，甚至有摻雜的 Zn 原子比例有稍低，此現象有可能是由於 Mn 離子取代 Zn 原子造成的原因。至此我們已經完成我們的薄膜製備，接下來就要去做薄膜的電性、光性、結構以及磁性的分析，以便確認樣品的種類。

溫度 (°C)	Zn/Zn+Sn (%)
room temperature	79
300	52
500	51
700	5

表 4-2 成長於 LAO (111) 基板使用不同溫度熱處理的薄膜，其 Zn 原子的比例比較。



溫度 (°C)	Zn/Zn+Sn (%)
600	51
650	52
700	51
750	49

表 4-3 成長於 sapphire (0001) 基板薄膜，在不同溫度下 Zn 原子所佔的比例比較。

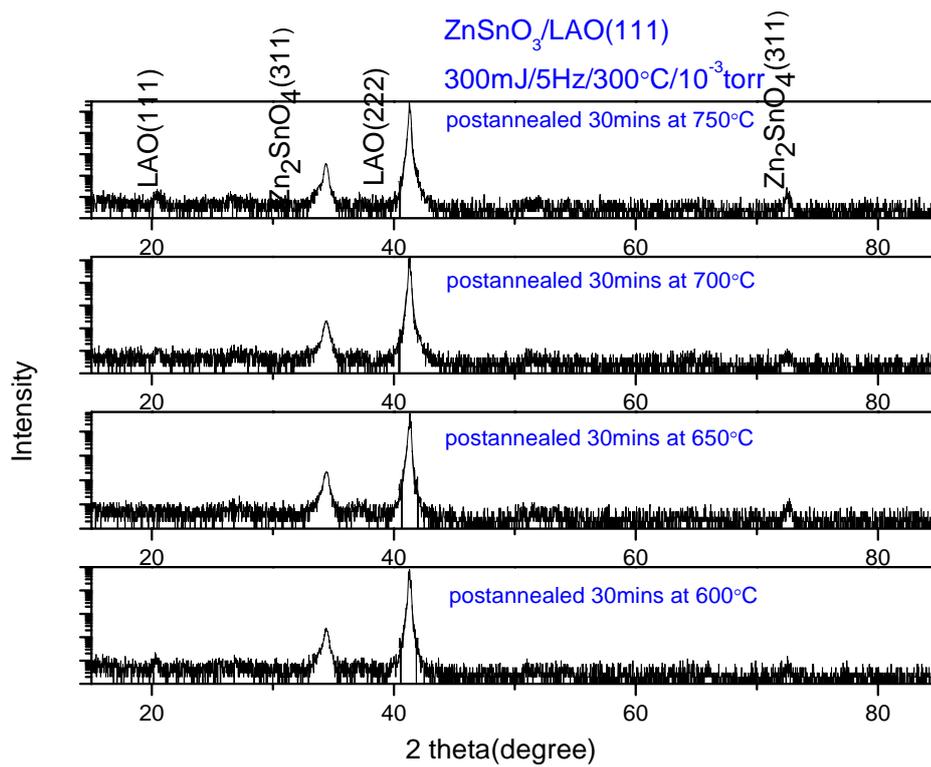


圖 4-2 低溫成長非晶相薄膜，再利用不同高溫做熱處理 XRD 比較圖。

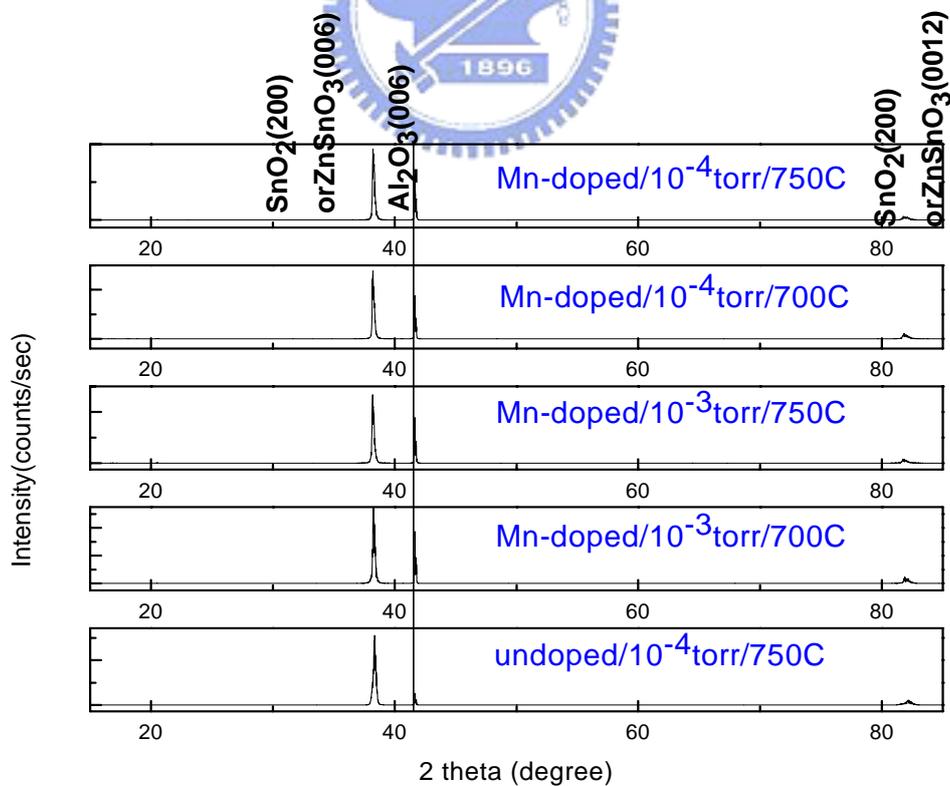


圖 4-3 以PLD在不同溫度及氧壓，在sapphire (0001) 製備出的Mn: ZnSnO₃薄膜以及ZnSnO₃薄膜的XRD比較圖。

第五章 結果與討論

5-1 薄膜磁性

5-1-1 磁性測量

對於摻雜Mn離子的樣品，最重要的就是磁性的量測，因此使用超導量子干涉磁量儀（superconducting quantum interference device, SQUID）針對四個不同樣品在室溫下的M（H）曲線圖。發現只有在溫度700°C以及氧壓 10^{-3} torr成長的樣品會才出現磁滯曲線，其他的樣品皆為順磁的現象，而為了確認這樣的磁滯曲線的確是來自於樣品的磁性，因此我們重複成長相同條件的薄膜，可以發現也是相同的出現磁滯曲線，且觀察他們的矯頑力（coercivity, H_c ）皆大約在50 Oe左右，如圖5-1所示。而第二次量測的飽和磁化率較第一次量測來的大是因為第一次測量是我們只將磁場上升至2000 Oe，而第二次我們則是將磁場上升到10000 Oe，上升到較高的磁場有助於讓所有的電子自旋方向轉成同向，所以才會讓飽和磁化量變的比較大。

除此之外，我們測量了未摻雜Mn離子的樣品在室溫下的M（H）曲線，可以看出在此類樣品中即使是在相同條件下成長的薄膜並無發現磁滯的現象。故之我們特別感興趣的是為何由此可以發現以PLD在溫度為700°C氧壓為 10^{-3} torr的條件下製備樣品的確可以製備出具有室溫鐵磁性的半導體，且這樣的

實驗是具有重複性的。因為並無任何鐵磁性在未摻雜的薄膜中顯現，顯示薄膜的磁性來源並與摻雜Mn離子有關。

5-1-2 磁性來源

由於室溫鐵磁特性是本實驗的主要研究目標之一，因此在此節我們將進一步深入討論在溫度為 700°C 氧壓為 10^{-3} torr 的條件下製備的薄膜中鐵磁特性的形成原因。

磁滯曲線的出現，第一個需要確認的就是磁性來源是否是由Mn原子團所造成的。首先，我們利用X ray近邊緣結構吸收光譜 (XANES) 先確認摻雜的Mn離子的價數，圖 5-2 是樣品in plane的電子結構，與標準試品MnO (Mn^{2+})、 Mn_2O_3 (Mn^{3+}) 和 MnO_2 (Mn^{4+}) 的Mn L edge X ray 吸收光譜近邊緣結構 (X ray absorption near edge structure, XANES) 光譜比較，由圖中可以發現Mn的價數是+2。而樣品中的 Mn^{2+} 推測有兩種可能存在的形式：1. 以MnO的原子團形式存在於晶體的間隙；2. Mn^{2+} 成功地取代晶體中 Zn^{2+} 的位置，這兩種情況都會影響樣品的磁性。由表 5-1[2]，分別列出不同錳氧化物的磁性種類以及所對應的Curie temperature (T_C) 或者Néel temperature (T_N)，從表中可以發現只有 Mn_3O_4 才具有鐵磁性，且要在 46K 以下的低溫才會有磁滯的現象，而MnO則是反鐵磁性，故可推翻第一個可能性，再加上樣品是在室溫下做的測量，也不可能是 Mn_3O_4 造成的，由此便可排除我們量測到室溫下的鐵磁性是由Mn原子

團所形成的可能性。但從圖 5-1 我們可以確認的確是因為Mn離子的摻雜才有磁性的出現，因此我們可以得出結論：Mn離子的摻雜造成了樣品磁性的存在，而且所摻雜的Mn離子的價數為+2，因此可以推論它有較大的可能性是成功取代Zn離子的。圖 5-2 中，出現了小尖峰（圖中以*標出），可能是由於樣品內的Mn離子數含量過少，而使得收到的訊號太弱，易受到光源出光不穩等因素影響所造成的干擾訊號。

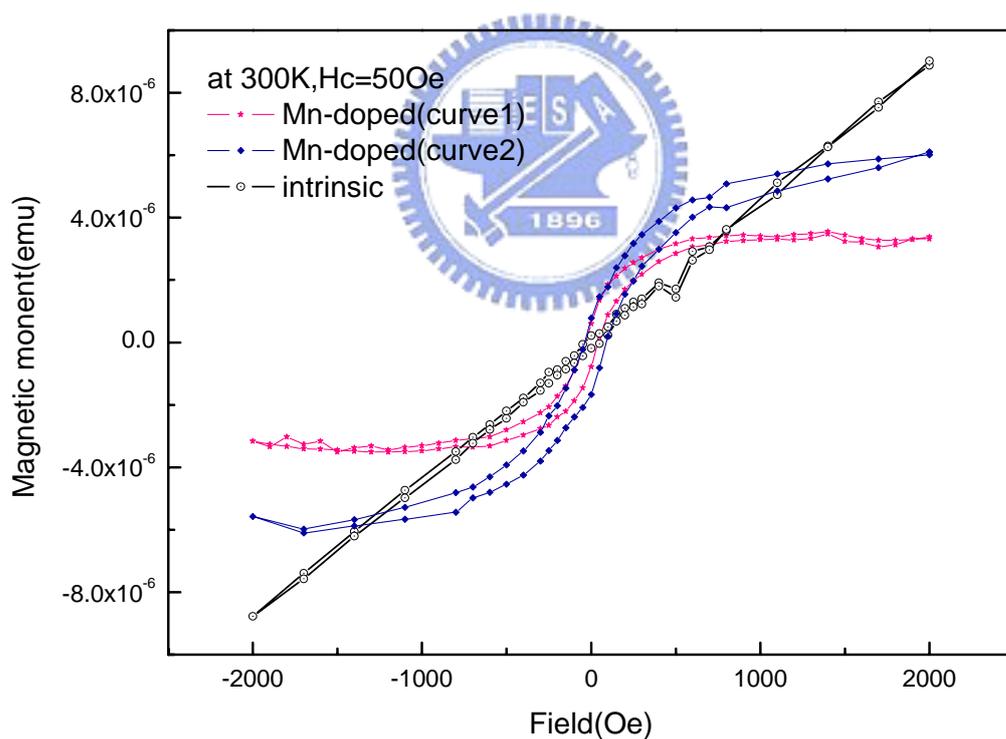


圖 5-1 室溫下有摻雜 Mn 離子與 intrinsic 的 M (H) 曲線。

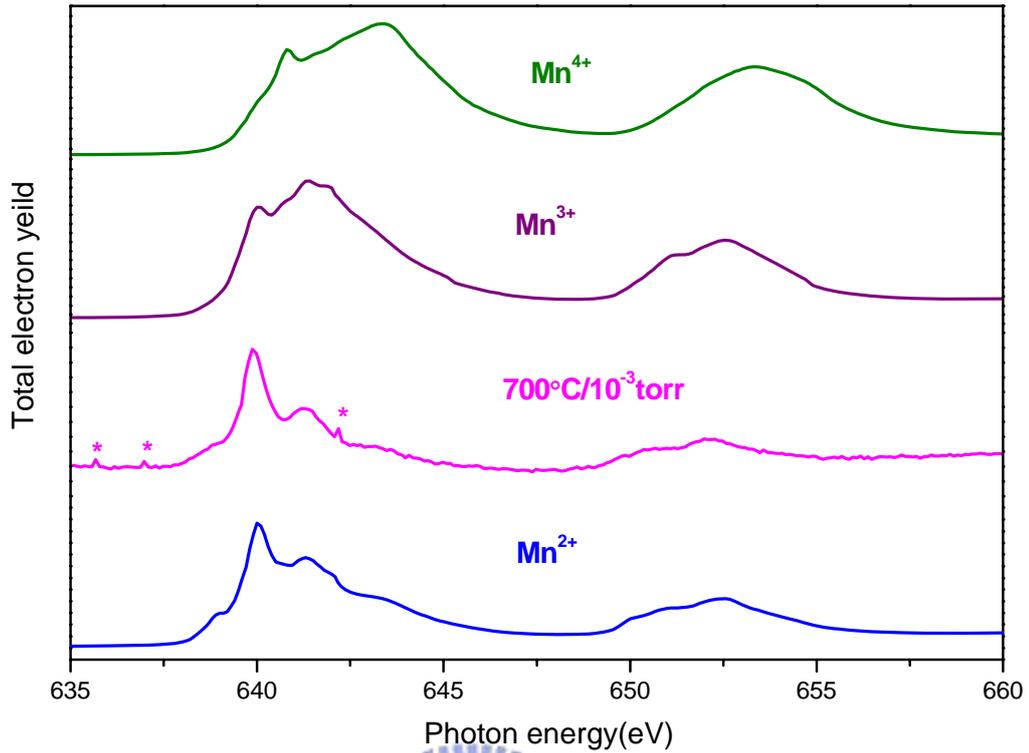


圖 5-2 Mn : ZnSnO₃ 電子結構，與 MnO、Mn₂O₃ 和 MnO₂ 的 Mn L edge XANES 光譜比較。

Phase	Nature of magnetism	Curie temperature or Neel temperature (K)	Reference
MnO	Antiferromagnetic	116	26
MnO ₂	Antiferromagnetic	92	138
Mn ₂ O ₃	Antiferromagnetic	76	138
Mn ₃ O ₄	Ferromagnetic	43	138
Mn ₃ O ₄ (distorted spinel)	Ferrimagnetic	46	139
Mn ₃ O ₄ (Hausmannite)	Ferrimagnetic	40	140
(Zn,Mn)Mn ₂ O ₄	Ferrimagnetic	40	141
ZnMnO ₃ (cubic)	Spin-glass		142
Zn ₃ MnO ₆ (hexagonal)			142
Co	Ferromagnetic	1373	131
CoO	Antiferromagnetic	291	119, 143
CuO (monoclinic)	Antiferromagnetic	230	144
Cu cluster	Antiferromagnetic	154	144
FeO (cubic)			81
(Zn, Fe) ₃ O ₄	Ferromagnetic	440	143
ZnFe ₂ O ₄ (bulk)	Nonferromagnetic		145
ZnFe ₂ O ₄ (invert spinel)	Ferromagnetic		145

表 5-1 不同的錳氧化物所對應的 Curie temperature 以及 Néel temperature。[2]

5-2 薄膜結構分析

以成長溫度為 700°C 氧壓 10^{-3}torr 成長的摻錳樣品為例，我們了解Mn離子價數為+2，且磁性來源是由於Mn原子的摻雜所造成的。但是EDX分析卻指出Zn與Sn的比例相差相當懸殊，因此 ZnSnO_3 的晶相是否真的在薄膜中形成，我們仍未有一個直接的證據，以下便針對這樣的推論來做更進一步確認。

5-2-1 X ray $2\theta - \theta$ 掃描

在實驗室中，我們利用 $2\theta - \theta$ scan做過粗略的掃描，發現在 2θ 在 38.23° 以及 81.88° 的兩根繞射峰可能分別對應了 ZnSnO_3 (006) 及 ZnSnO_3 (0012) 這兩個繞射面強度，判定此薄膜可能為單相的晶體。因此在同步輻射中心我們首先針對 ZnSnO_3 (006) 這個繞射面作較精確的 $2\theta - \theta$ scan，如圖 5-3 所示。在圖中發現這個繞射面並沒有呈現對稱的高斯分佈，會出現這樣的情況唯一的解釋就是裡面存在兩個不同的相，由於兩個不同的繞射面疊加而使得繞射峰強度形成對稱的高斯分佈。

5-2-2 X ray 四環繞射掃描及 ϕ 方向掃描

為了驗證薄膜的確切結晶相種類為何，我們進行X ray 四環繞射掃描及 ϕ 方向掃描，由於不同的晶體會有不同的結晶結構及晶格常數，所以可藉此進一步的了解 ZnSnO_3 晶體是否真的存在在所成長的薄膜中，以及可以推斷出

ZnSnO₃成長在基板上的方式。

在 2007 年實驗室曾利用反應性直流磁控濺鍍系統 (reactive DC magnetron sputtering) 成長 ZnO-SnO₂ 系列薄膜中，在 sapphire (0001) 主要成長的薄膜為 SnO₂(200)[22]，因此我們推測這一個疊加的繞射面中可能包含了 SnO₂(200) 與 ZnSnO₃(006) 的兩個繞射面。為了確認這個推測，我們利用四環 X ray 繞射儀在 SnO₂ 四方對稱 (tetragonal symmetry) 系統底下嘗試找出 SnO₂ 繞射面的訊號強度，而也的確找到了 SnO₂(101)，(110)，(211)，(200)，(301) 這五個繞射面的訊號強度，由此便可確定薄膜內確實有 SnO₂ 的存在。同時，我們也試著在 ZnSnO₃ 菱方對稱 (rhombohedral symmetry) 的系統下尋找 ZnSnO₃ 的繞射面的強度，也確定找到了 ZnSnO₃(006)，(104)，(204)，(214) 這四個繞射面的訊號強度，故可以確定這個薄膜如同我們所推測的同時包含 SnO₂ 以及 ZnSnO₃ 兩種不同的晶相。並且我們根據所找到的多組繞射面去分別決定出薄膜上晶體的晶格常數，如表 5-2。

在圖 5-3 中所決定出了兩個繞射面強度分別是 38.282° 與 38.352°，其中 38.282° 與 PCPDFWIN 資料庫中的 SnO₂(200) 繞射面的 37.95° 相差甚多，是因為在高溫下鍍膜而使得基板的與薄膜之間的應力而造成繞射面角度有大幅度的偏移，而 ZnSnO₃(006) 繞射面角度則與文獻上所提供的 38.27° 差不多，也就是說 ZnSnO₃(006) 這樣的薄膜的確是可以順利成長在 sapphire (0001) 基板上的。

此外，我們也針對 SnO_2 (310) ， ZnSnO_3 (104) ，sapphire (202) 這三個繞射面做 ϕ 方向掃描，圖 5-4。圖中發現 SnO_2 如過去驗證的是呈現 3 組的二重對稱 (2-fold symmetry) 現象，這是因為sapphire的c-plane為最密堆積平面，所以有 3 個不同的最密堆積方向，因此 SnO_2 有可能長出 3 組domain，這樣 3 組的 2-fold symmetry的強度組合就會呈現出 6-fold symmetry [22]。而sapphire的A軸與 SnO_2 的B軸夾了 30° ，圖 5-5(a)為我們可以推斷出 SnO_2 成長在sapphire上時原子可能堆疊情形的示意圖。可以看出 SnO_2 晶體成長於sapphire上 3 組domain的排列情形。另外，根據晶格匹配程度我們推論 ZnSnO_3 的C軸與sapphire的C軸同為out of plane方向， ZnSnO_3 的A軸應與sapphire的A軸夾了 30° ，如圖 5-5 (b) 所示，此時晶格失配律 (lattice mismatch) 只有 3.87%，這樣的晶體成長方式似乎是最有可能發生的，但圖 5-4 的 ϕ scan結果顯示出 ZnSnO_3 的A軸與sapphire的A軸是呈現平行的。這種原子堆疊情形如圖 5-5 (c) 所示。我們目前無法理解為什麼 ZnSnO_3 以這種方式成長於sapphire，因這樣成長方式的lattice mismatch有 9.87%，遠大於前述情形。

不過不管如何，我們在X ray 四環繞射掃描及 ϕ 方向掃描中得出一個相當重要的結果：在sapphire (0001) 基板上，的確是有可能成長出 ZnSnO_3 薄膜。而另外值得一提的是在本實驗中，也僅有 ZnSnO_3 晶相存在的摻錳薄膜可以在室溫下測量到磁滯效應，即呈現室溫鐵磁特性。當然在這類薄膜中， SnO_2 相的存在對室溫鐵磁性所造成的影響如何，仍須待進一步的釐清。

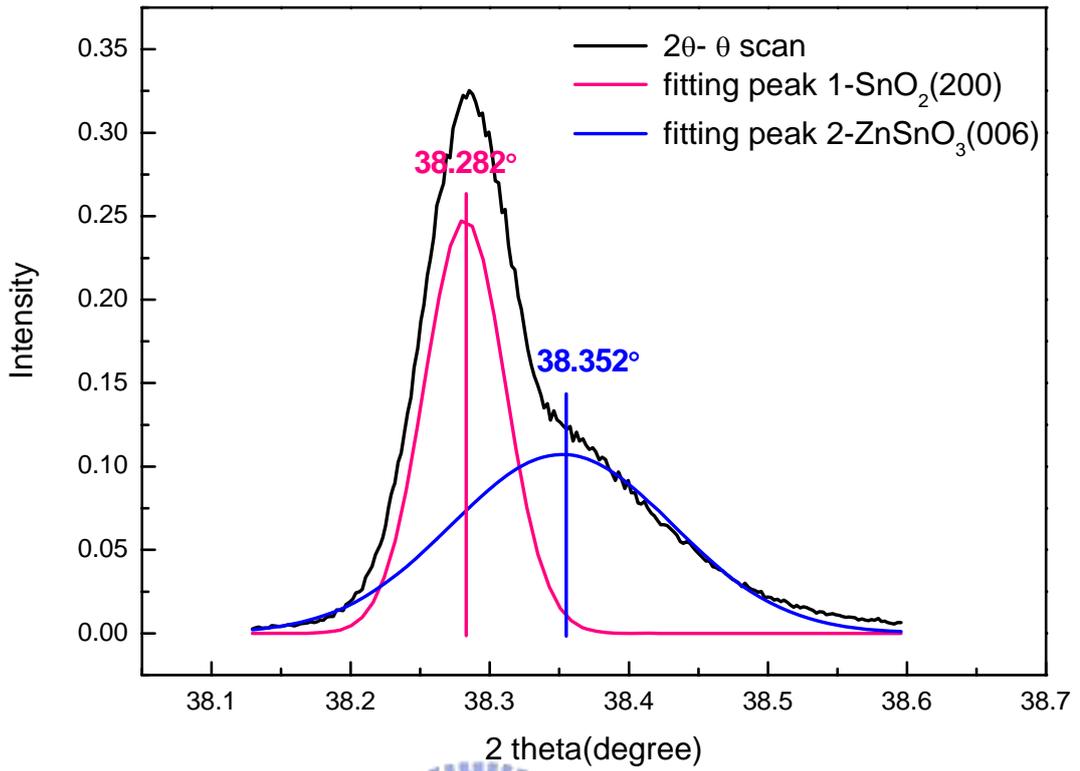


圖 5-3 ZnSnO₃ (006) 精確的 2θ-θ scan。

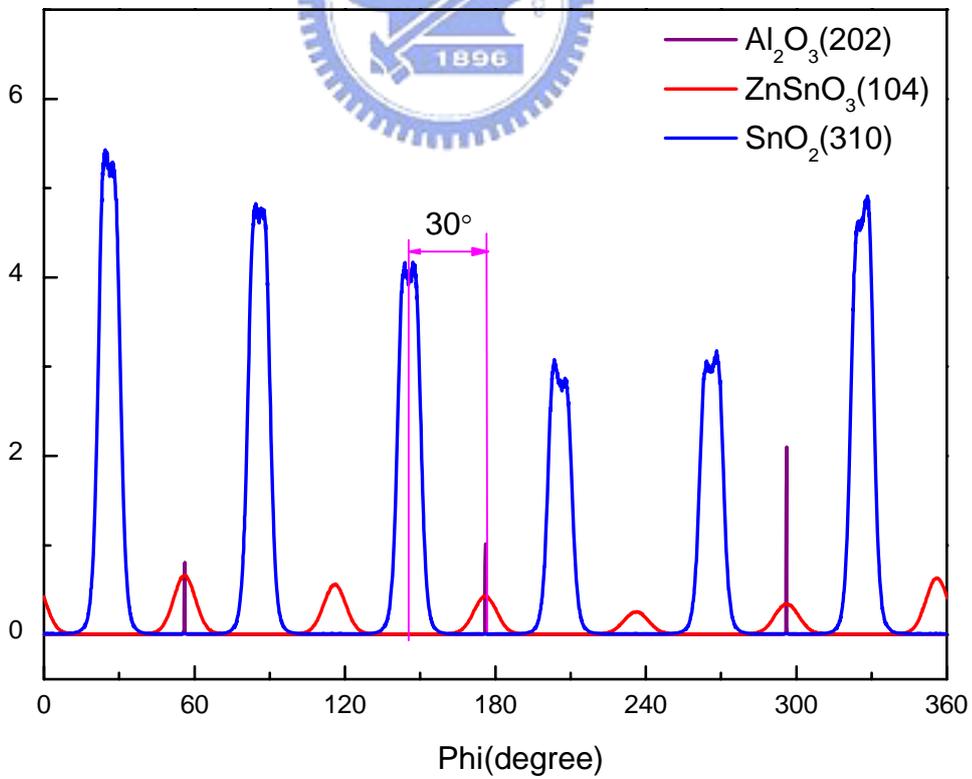
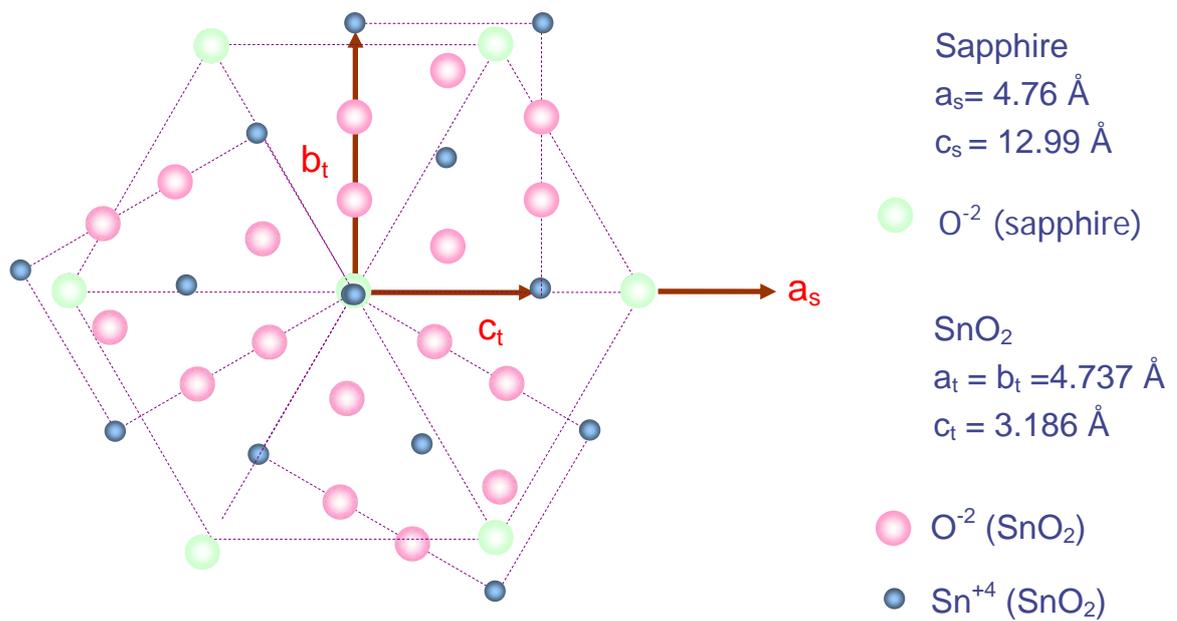
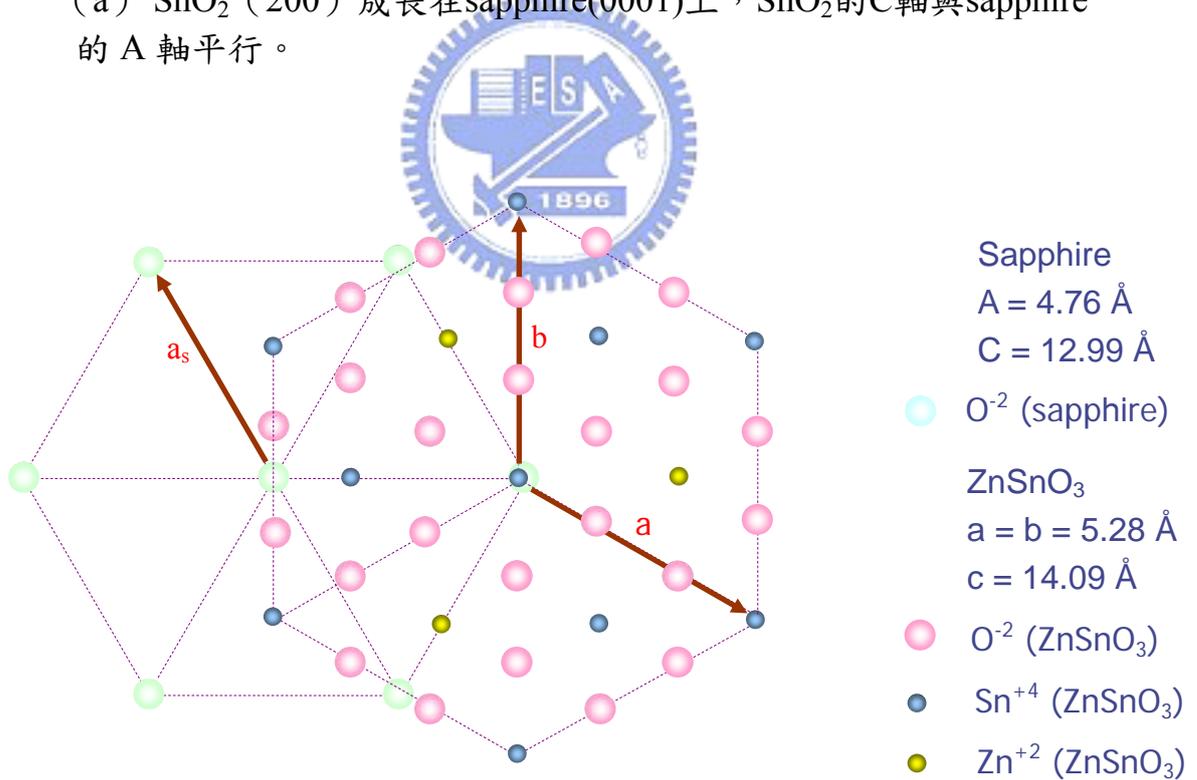


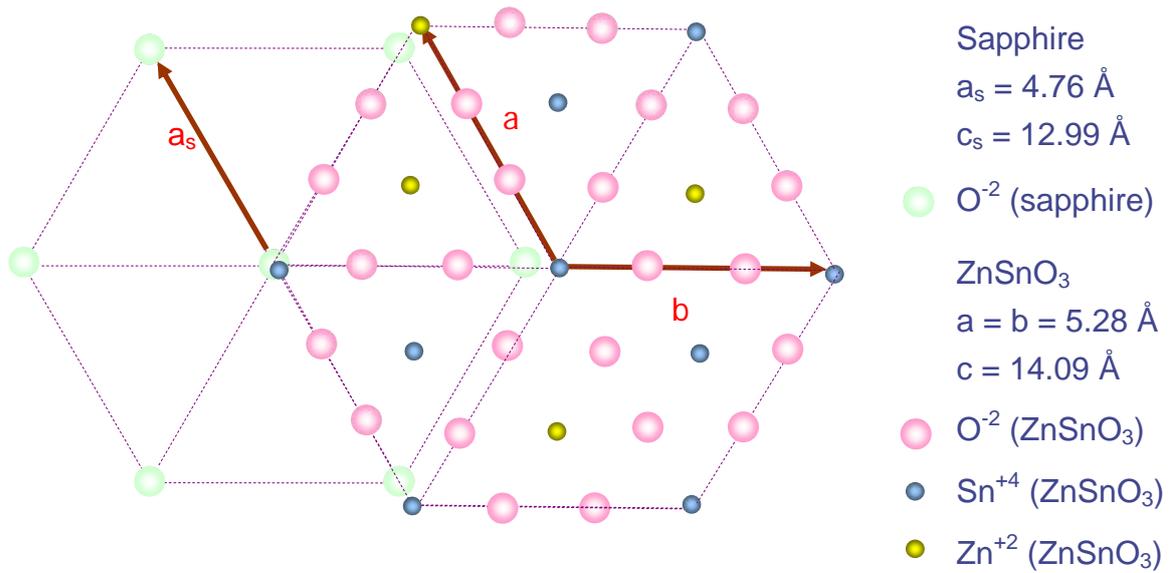
圖 5-4 sapphire (202) , ZnSnO₃ (104) , SnO₂ (310) 的 XRD φ scan。



(a) $\text{SnO}_2(200)$ 成長在sapphire(0001)上， SnO_2 的C軸與sapphire的A軸平行。



(b) $\text{ZnSnO}_3(006)$ 成長在sapphire(0001)上， ZnSnO_3 的A軸與sapphire的A軸間的夾角 30° 。



(c) ZnSnO₃ (006) 成長在sapphire (0001) 上，ZnSnO₃的A軸與sapphire的A軸間的夾角為0°。

圖 5-5 基板與薄膜晶體間原子可能的堆疊方式。



	Pure ZnSnO ₃ (film)	Pure ZnSnO ₃ (bulk)	Pure SnO ₂ (film)	Pure SnO ₂ (bulk)
a (Å)	5.31242	5.2835	4.71027	4.7382
c (Å)	14.0967	14.0913	3.17005	3.1871

表 5-2 文獻上報導ZnSnO₃與SnO₂塊材晶格常數與本實驗薄膜所得晶格常數比較。[23]

5-3 半導體薄膜電性、光性研究

由前述的結果與討論，我們可以發現薄膜的成分受到成長溫度的影響極大。我們也發現大部分在高溫成長具有較佳結晶特性的薄膜的主要晶相可能是SnO₂。雖然我們也發現室溫鐵磁性的顯現與ZnSnO₃晶相的存在也有極大的關連。但在進一步深入討論磁性之前，我們先針對這些薄膜的電性和光性以及摻雜Mn離子對這些特性的影響作系統性的探討。

從應用的觀點而言，透明導電半導體的電阻率、遷移率等電性是相當受到關切。其中ZnO單晶的遷移率在28~120 cm²/V·s，SnO₂單晶的遷移率在18-31 cm²/V·s [24]。由於薄膜結晶性較單晶差，載子在晶體內受到散射，使得遷移率無法達到單晶品質，由表 5-3，四個不同條件的樣品遷移率其中有三個在20 cm²/V·s以上，可說是在薄膜內結晶品質較佳的樣品。而在電阻率方面，皆保持於10⁻³ Ohm-cm的數量級，但在溫度750°C氧壓10⁻⁴ torr條件所成長的薄膜，在測量時出現跳點的情形非常嚴重，原因是在這樣的高溫低氧壓的情況下，使得薄膜表面特別不導電，因此出現量測的會有很大的誤差。由於此薄膜的導電機制是由氧缺陷而來，因此我們可以合理的推測會造成這麼大的變動是因為測量上的誤差，而非樣品本身的特性。

作為良好的透明導電薄膜，除了要有低電阻率以外，仍需具備高導電度及良好的可見光穿透率。主要影響透光率的原因有吸收（absorption）、反射

(reflectance) 及散射 (scattering)，其中吸收與反射與材料的性質有關，而散射則與材料結構、間隙原子、差排、疊差及缺陷等有關，所以若所摻雜Mn離子並未完全取代Zn離子，而形成了散射中心，則會出現透光率降低的情況。而且由於ZnSnO₃為一直接能隙的材料，因此藉由透光率的測量我們也可以間接了解到很多ZnSnO₃的一些特性。

由於摻雜Mn離子僅在某依特定成長條件下成長的薄膜顯現鐵磁性。因此我們以下便以此片樣品與未摻雜的樣品做比較，以便確認摻雜所造成的磁性與其他樣品間差異性。圖5-6，摻雜Mn離子的樣品仍保有intrinsic樣品的高透光率的特性，在可見光的範圍內（波長380nm~700nm）透光率皆在80%以上。而在波長380nm~800nm由於膜厚不均勻的關係，而造成入射光在膜內形成多重干涉而造成透光強度的震盪情形[25]。而由(3-1)、(3-2)式可以利用 α^2 (absorption coefficient, α) 對 $h\nu$ 作圖，所得的截距可以當成樣品的能隙，由圖5-7可以得知薄膜的光學能隙(optical band gap)大約在3.8eV~4.5eV之間，且由圖中可以發現當含有摻雜物之時能隙是會往短波長的方向偏移，這樣的現象暗示著Mn離子是均勻的取代著Zn離子而造成了能隙藍位移(blue shift)的現象發生 [25-27]。由此也說明了Mn離子的確有摻雜進入樣品並達到改變材料電子結構特性的結果。雖然我們的樣品裡仍存有相當含量的SnO₂相，但因此兩片薄膜是以完全相同的條件製備，其最重要的差別在於錳的摻雜故存在於薄膜中的SnO₂可視為具有幾近相同的特性，其所顯現的差異則主要來自未摻雜

ZnSnO₃以及摻雜Mn離子的ZnSnO₃兩者間之不同特性。因此雖然我們無法從吸收光譜中得到ZnSnO₃的能隙大小，但比較兩者能隙偏移的情況可以了解到Mn離子的摻雜確實造成影響。後面我們將會進一步闡明Mn離子的摻雜主要在影響ZnSnO₃而非SnO₂。

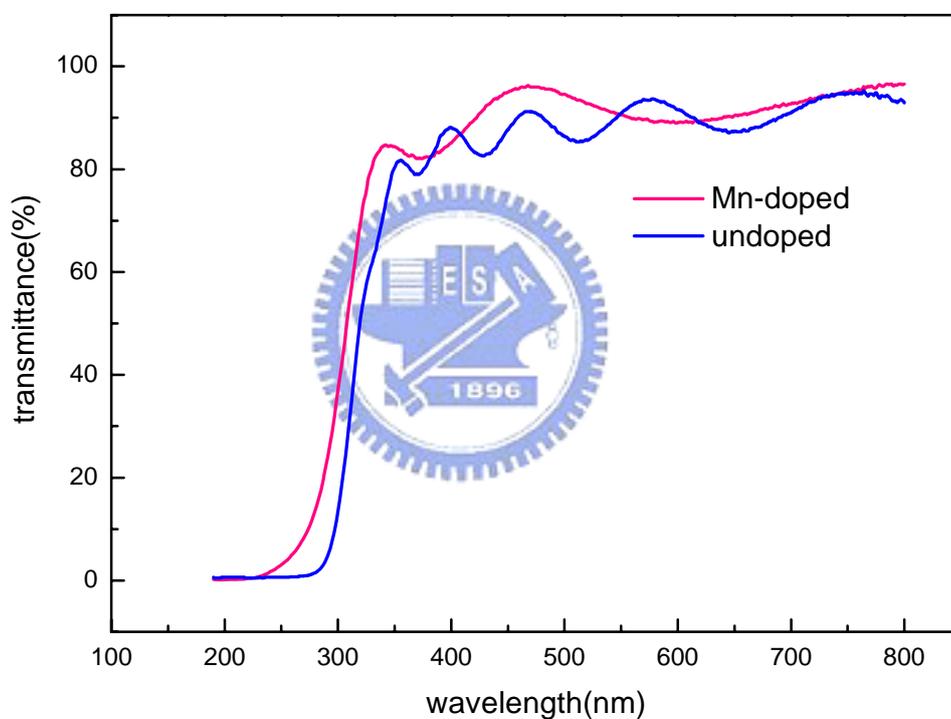


圖 5-6 樣品光穿透率光譜圖。

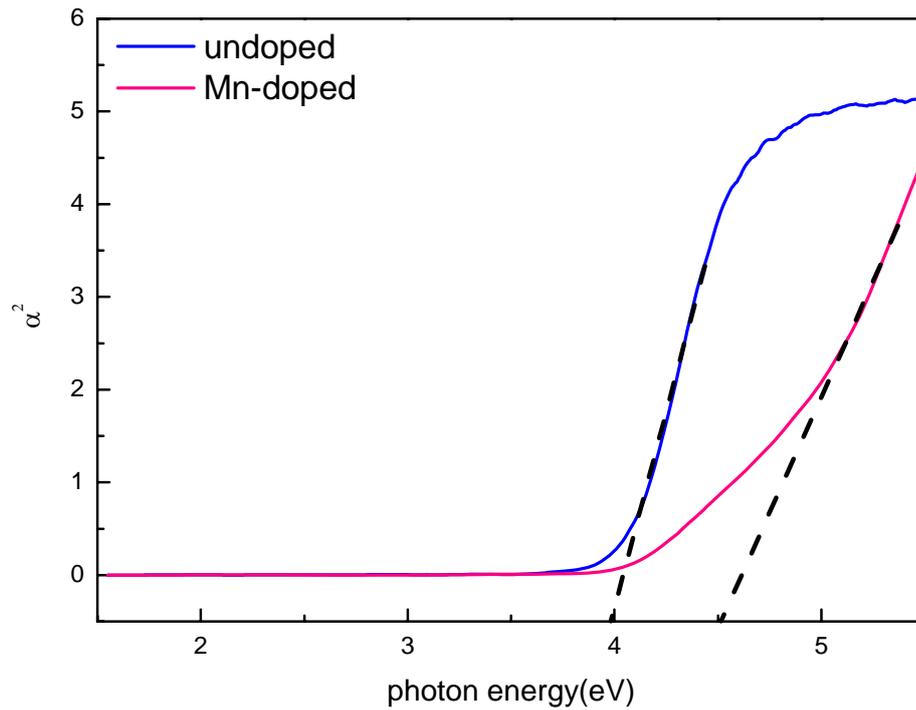


圖 5-7 樣品吸收光譜圖。

薄膜種類	載子濃度 (cm^{-3})	遷移率 (cm/Vs)	電阻率 ($\text{ohm}\cdot\text{cm}$)
Mn : ZnSnO ₃ (10^{-3} torr & 700°C)	5.27×10^{19}	21.9	5.41×10^{-3}
Mn : ZnSnO ₃ (10^{-3} torr & 750°C)	4.23×10^{19}	26	5.68×10^{-3}
Mn : ZnSnO ₃ (10^{-4} torr & 700°C)	4.46×10^{19}	24.6	5.70×10^{-3}
Mn : ZnSnO ₃ (10^{-4} torr & 750°C)	3.03×10^{19}	0.096	2.1×10^{-1}

表 5-3 摻雜 Mn 離子薄膜的電性比較。

5-4 $\text{Zn}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$ 薄膜磁性探討

5-4-1 磁性來源確認

前面曾述及EDX分析結果顯示本實驗所得由於薄膜的Zn原子與Sn原子比例過於懸殊，故可能並非長出純相 ZnSnO_3 的薄膜，就目前的檢測發現薄膜中是存在著 SnO_2 與 ZnSnO_3 兩種晶相，而Mn離子摻雜所造成的室溫鐵磁性由前面的推論可以確定並非由Mn的原子團所造成的，因此為了了解 Mn^{2+} 到底真的取代了Zn離子形成 $\text{Mn}:\text{ZnSnO}_3$ ，還是以+2價的形式取代與Sn原子形成 $\text{Mn}:\text{SnO}_2$ ，我們以相同的製程條件（ 10^{-3} torr及 700°C ）製作 $\text{Mn}:\text{SnO}_2$ 薄膜，測量所得薄膜的磁性，以確認到底是何種情況。

事實上，在文獻上有許多人嘗試做過 $\text{Mn}:\text{SnO}_2$ 薄膜，但都量出在室溫下具有鐵磁訊號的相當少，而在2008年時X. L. Wang等人利用第一原理（first principle）計算發現 $\text{Mn}:\text{SnO}_2$ 的薄膜在順磁的狀態較為穩定[28]。但為了驗證實驗中薄膜的磁性確實不是由 $\text{Mn}:\text{SnO}_2$ 造成的，因此我們也同樣地做室溫下M(H)曲線的測量，圖5-8顯示在室溫下M(H)曲線，可明顯發現到實驗測量結果與出現順磁的特性。也就是說即使薄膜為純的 $\text{Mn}:\text{SnO}_2$ ，在室溫下測量M(H)曲線也不會出現磁滯的現象。

經過上面的一連串實驗的證明，我們已經可以確定薄膜的成分為 SnO_2 與 ZnSnO_3 兩種相同時存在，而且Mn離子的摻雜是以+2價的形式取代Zn原子，

而且在室溫下可以測量到鐵磁的訊號，而這樣的鐵磁訊號就是來自於Mn：

ZnSnO₃，而SnO₂的存在只是疊加了順磁的背景訊號。

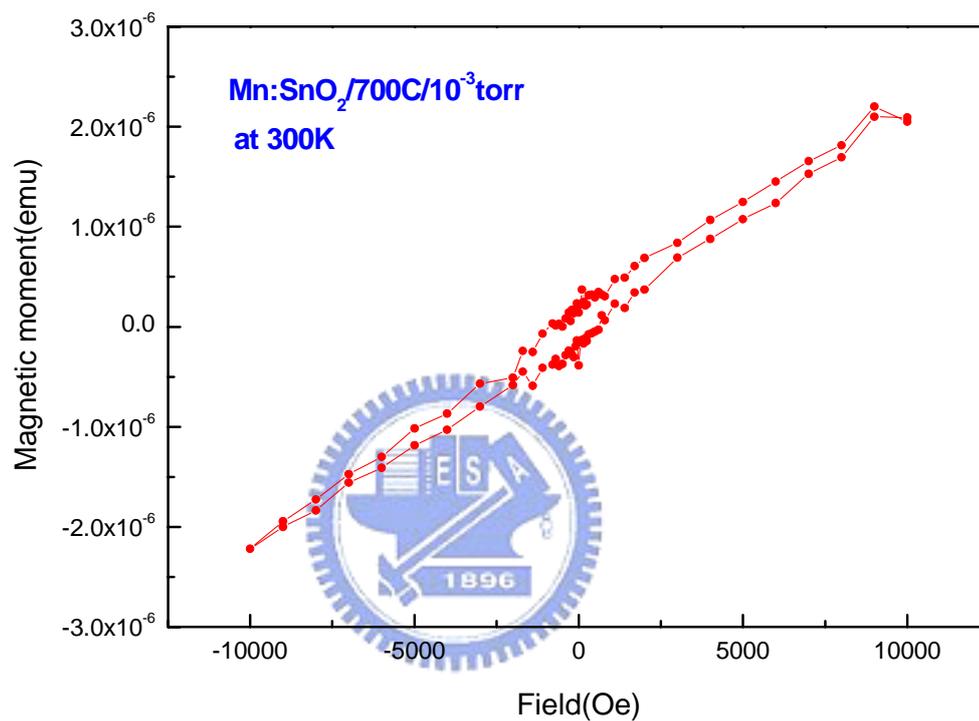


圖 5-8 室溫下 Mn : SnO₂ 的 M (H) curve。

5-4-2 影響磁性的原因

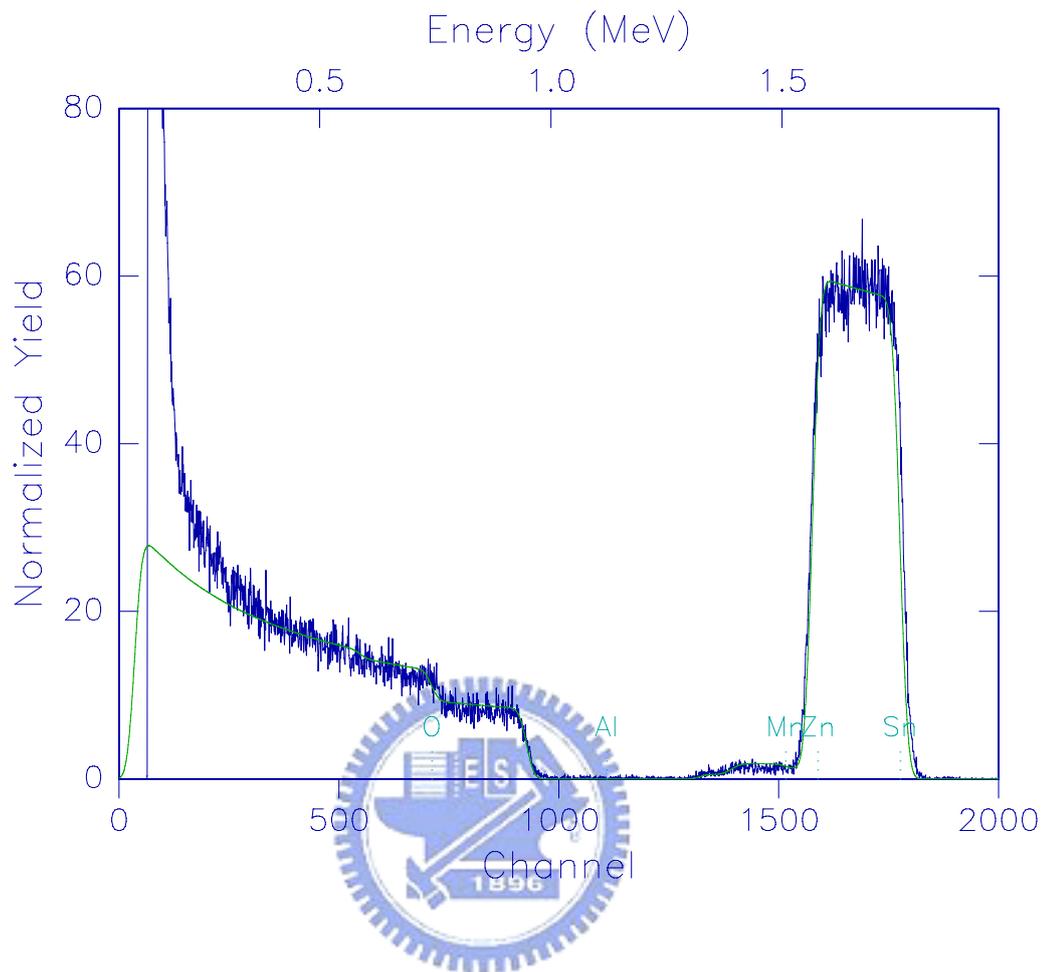
從上面的討論，我們可以確定薄膜的磁性來源，主要是來自於Mn:ZnSnO₃的貢獻，也就是說Mn:ZnSnO₃這樣的材料是可以被開發形成帶有磁性的半導體薄膜。可惜目前我們仍未能完全掌握製備純相ZnSnO₃薄膜的條件。不過儘管如此，吾人仍設法討論在Mn:ZnSnO₃系統中可能影響磁性的主要機制。

在稀磁性半導體中目前最被認同的磁性來源之一是源自於薄膜內載子媒介雙重交換作用（carrier-mediated double exchange）機制。當磁性原子摻雜進入半導體內時會產生載子，而載子不會被侷限於磁性原子的周圍，而是可以到處移動的，當載子與其原先磁性原子之spin產生交互作用，使其載子帶有spin的訊號，當此一載子在晶體中傳輸，接近另一個磁性原子時與其發生交互作用，使另一個載子因而也帶有磁訊號，進而影響另一個磁性原子，藉由這樣的交互作用，使得DMS在特定溫度下，轉變成的鐵磁系統。

針對此次測量的薄膜我們利用拉塞福背向散射（Rutherford backscattering spectrum, RBS）對薄膜組成成份來確認，結果如圖 5-9 所示，圖中可以得到Zn:Mn=5:3，此比例已經超出一般對稀磁性半導體的定義，但我們仍認為載子對於磁性傳導有一定的影響。由於本次實驗四片薄膜的載子濃度不同，但發現只有其中一片可以測量出磁性，所以無法直接由不同的樣品去了解載子濃度跟磁性大小的關係。而由於這些樣品載子濃度來源是由氧缺陷而來的，因此我們利用熱處理的方式來控制樣品內部的氧的含量以控制樣品的載子濃度。雖

然薄膜裡面包含了兩個不同的相，但我們相信若整體載子濃度下降也會讓 Mn: ZnSnO₃ 的載子濃度下降。圖 5-10，可發現到當載子濃度降低的時候，磁滯曲線中的飽和磁化率也會跟著降低，這與理論預測的是相符的。當載子濃度降低，因此可以傳導 spin 訊號的媒介減少，而導致被影響的磁性原子也跟著減少，所以飽和磁化率也會減少。載子濃度 = $5.27 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 時對應到的飽和磁化量 = $3.39 \times 10^{-6} \text{ emu} = 0.0146 \mu_{\text{B}}/\text{unit cell}$ ，與過去文獻上報導的差了 100 倍左右，原因可能是因為薄膜相不純而無法得知 ZnSnO₃ 真正的膜厚及含量所致。雖然本實驗因未能製備 ZnSnO₃ 的單相薄膜，故無法在鐵磁性機制上作較定量的研究和釐清，不過我們確實觀察到 ZnSnO₃ 相的存在和錳摻雜應是薄膜鐵磁性形成的兩項必要因素，相信未來若能在製備純相 ZnSnO₃ 上獲得突破，應可對室溫鐵磁的 DMS 提供很好的研究系統。





Layer 1 /Thickness: 1700 /cm²

Composition :

Sn 0.8500000
Zn 0.5000000E-01
Mn 0.3000000E-01
O 2.000000

圖 5-9 薄膜 RBS 數據圖。

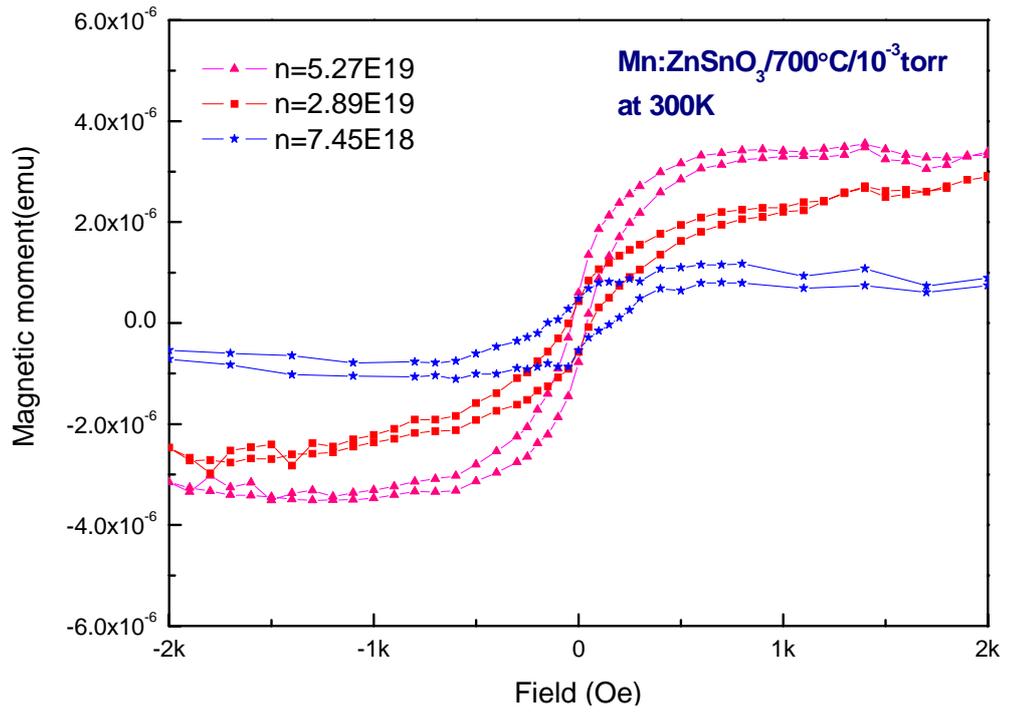


圖 5-10 不同載子濃度對應的 M (H) curve。



第六章 總結

由於電子自旋元件的興起，尋求具有更高居禮溫度及更強鐵磁的稀磁性半導體便成為頗受重視的研究課題。本論文嘗試製作出摻雜Mn離子的 ZnSnO_3 ，以得到在室溫下可以觀察到鐵磁性的半導體。雖然目前為止尚無法得到純相 ZnSnO_3 薄膜，但重複實驗的過程發現這樣的帶有鐵磁性的半導體是具有再現性。我們進一步進行多項實驗期能釐清鐵磁性的成因。在同時測量有摻雜雜質以及不含雜質的樣品的實驗中，發現磁性的確是源自於Mn離子的摻雜，並且確定了Mn離子是有順利取代Zn離子而非由Mn原子團所造成的磁性。

我們可以用SQUID測量出在室溫下具有鐵磁性的薄膜，進一步的利用四環繞射以及X ray ϕ 方向的的掃描發現在sapphire (0001) 上的確有出現 ZnSnO_3 ，也就是說雖然利用PLD的方式仍無法讓多數的Zn原子停留在基板上，但少量存在的Zn原子是可以在基板上成長出 ZnSnO_3 。

相較於未摻雜的薄膜，有摻雜Mn離子的薄膜並未因為雜質的摻雜而降低其透光率，依舊保持在80%以上，同時觀察其吸收光譜，發現有摻雜雜質的樣品的能階會有往高能量偏移的現象，這樣的現象是與文獻上報導是相符的。

確認更一步確認影響磁性的原因，我們嘗試改變的載子的濃度，

發現飽和磁化量的大小的確受到載子濃度變大而跟著變大。但因薄膜中另有 SnO_2 相存在，期間的關係目前仍無法定量討論。我們希望能繼續在薄膜製備上面努力，相信只要能順利成長出單相的 ZnSnO_3 ，因其具有比 ZnO 更寬的直接能隙，故在稀磁性半導體領域應會成為一種具有比 ZnO 更加應用潛力的稀磁性半導體材料。

