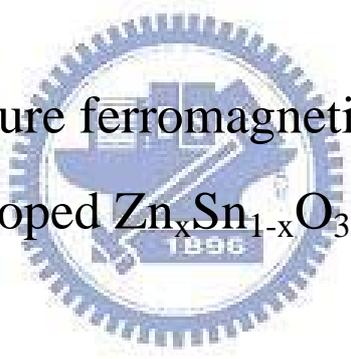


國立交通大學  
電子物理學系  
碩士論文

錳摻雜 $Zn_xSn_{1-x}O_3$ 薄膜在室溫下展現鐵磁特性

Room temperature ferromagnetism exhibited in  
Mn-doped  $Zn_xSn_{1-x}O_3$  films

The logo of National Tsing Hua University is a circular seal. It features a central emblem with a book and a torch, surrounded by the university's name in Chinese and English. The year '1896' is inscribed at the bottom of the seal.

研究生：劉珈芸

指導教授：莊振益 教授

中華民國九十七年六月

# 錳摻雜 $Zn_xSn_{1-x}O_3$ 薄膜在室溫下展現鐵磁特性

## Room temperature ferromagnetism exhibited in Mn-doped $Zn_xSn_{1-x}O_3$ films

研究生：劉珈芸

Student : Chia-Yun Liu

指導教授：莊振益 教授

Adviser : Prof. Jenh-Yih Juang



A Thesis  
Submitted to Department of Electrophysics  
College of Science  
National Chiao Tung University  
in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of  
Master  
in  
Electrophysics  
June 2008  
Hsinchu, Taiwan

中華民國九十七年六月

# 錳摻雜 $Zn_xSn_{1-x}O_3$ 薄膜在室溫下鐵磁特性

研究生：劉珈芸

指導教授：莊振益 教授

國立交通大學 電子物理學系碩士班

## 中文摘要

本論文研究以脈衝雷射蒸鍍的方式，在 $Al_2O_3$  (0001)基板上成長錳摻雜 $Zn_xSn_{1-x}O_3$ 之稀磁性的半導體薄膜，並期望藉由改變薄膜的載子濃度探討其磁性的發生機制。我們發現在溫度為 $700^\circ C$ 氧壓在 $10^{-3}$  torr的情況下，雖然形成的薄膜並非純相的 $ZnSnO_3$ ，但卻具有室溫鐵磁性磁滯曲線的薄膜。利用四環繞射以及X ray  $\phi$  方向的掃描發現鐵磁性僅出現在同時具有錳摻雜以及 $ZnSnO_3$ 相存在的薄膜，顯示 $ZnSnO_3$ 確實可能成為極佳的稀磁性半導體材料。進一步的利用溫度 $300^\circ C$ 的熱處理方式改變載子濃度，發現飽和磁化量的大小的確隨載子濃度變大而跟著變大，顯示其鐵磁性之形成機制應與載子媒介雙重交換機制有關。另薄膜在可見光區範圍內，其透光率在80%以上，且吸收光譜圖顯示能隙值會因為Mn的摻雜而變大。

# Room temperature ferromagnetism exhibited in Mn-doped $Zn_xSn_{1-x}O_3$ films

Student : Chia-Yun Liu

Adviser : Prof. Jenh-Yih Juang

Department of Electrophysics

National Chiao Tung University

## Abstract



In this thesis, the fabrication of Mn-doped  $Zn_xSn_{1-x}O_3$  thin film on  $Al_2O_3$  (0001) substrate by pulse laser deposition would be studied and were carried out to understand the origin of the ferromagnetism and the role played by changing the carrier concentration. Although in the present study the obtained a films appeared to contain two different phases, the existence of ferromagnetic property at 300K is reproducibly obtained for films deposited only at  $700^\circ C$  with  $10^{-3}$  torr of oxygen partial pressure. X-ray four-circle diffraction scan and  $\phi$  scan suggested that the existence of Mn containing  $ZnSnO_3$  phase might have resulted in the observed room-temperature

ferromagnetism. With annealing treatment carried out at 300°C, the overall carrier concentration of the film can be changed. The results also showed that the effective magnetic moment in the ferromagnetic state indeed increased with increasing carrier concentration. Finally, we note that the average transmittance in the visible region is above 80%. The absorption spectrum shows that the optical bandgap is enhanced notably by Mn-doping. The increment of optical band gap value suggests a uniform substitution of Mn ions for Zn ions.



## 致謝

首先要感謝我的指導教授莊振益老師，感謝老師這兩年來悉心指導，讓我論文得以順利完成。也感謝羅志偉老師在光學測量上的指導和提供我儀器上的使用，以及溫增明老師、吳光雄老師、林俊源老師、劉旭禎老師們給我的建議指導，使我順利完成碩士學位。

特別感謝昌學長、宗漢學長以及訓全學長除了引領我增長的實驗技術外，在實驗上的困境以及經驗上的分享也讓我受益良多，而對於我的疑難雜症都可以耐心解答。也感謝嘉恬、凱婷、純芝和助理高小姐，陪伴了我苦悶的碩二一整年，增加了我的生活樂趣，我永遠不會忘記你們的。

還有其他實驗室的同学、學弟妹們，讓我的碩班兩年生活變的丰富多彩，祝福大家未來都可以一切順心。最後要感謝家人的支持，讓我可以專心完成碩士的研究。

# 目錄

中文摘要	I
英文摘要	II
致謝	IV
目錄	V
圖目錄	VIII
表目錄	X
第一章 緒論	1
第二章 稀磁性半導體簡介	3
2-1 稀磁性半導體發展	3
2-2 稀磁性半導體磁性來源	7
2-3 稀磁性半導體相關研究所遭遇之難題	9
第三章 實驗方法	10
3-1 樣品製備	10
3-1-1 靶材製備	10
3-1-2 薄膜製備	12
3-2 薄膜結構分析	13
3-2-1 X ray $2\theta-\theta$ 掃描	13



3-2-2 X ray $\varphi$ 方向掃描	14
3-2-3 X ray 吸收光譜近邊緣結構	15
3-3 真空熱處理	17
3-4 拉塞福背向散射	18
3-5 超導量子干涉磁量儀	20
3-6 掃描式電子顯微鏡	21
3-7 紫外線光譜儀	21
第四章 薄膜晶相結構與組成	23
4-1 基板LAO (111)	23
4-2 非晶相薄膜熱處理	27
4-3 基板 sapphire(0001)	28
4-4 錳離子摻雜的薄膜	28
第五章 結果與討論	32
5-1 薄膜磁性	32
5-1-1 磁性測量	32
5-1-2 磁性來源	33
5-2 薄膜結構分析	36
5-2-1 X ray $2\theta-\theta$ 掃描	36
5-2-2 X ray 四環繞射掃描及 $\varphi$ 方向掃描	36



5-3 半導體薄膜電性、光性研究	42
5-4 $\text{Zn}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_3$ 薄膜磁性探討	46
5-4-1 磁性來源確認	46
5-4-2 影響磁性的原因	48
第六章 總結	52
參考文獻	54



## 圖目錄

圖 2-1 半導體材料與磁性材料的結合情形	5
圖 2-2 理論預測 DMS 的 $T_c$	6
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	8
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	8
圖 3-1 未摻雜與摻雜Mn離子靶的XRD圖形	11
圖 3-2 雷射鍍膜系統配置示意圖	13
圖 3-3 X ray吸收光譜之電子及螢光產率原理示意圖	16
圖 3-4 熱處理（控氧）系統配置示意圖	18
圖 3-5 拉塞福背向散腔室射示意圖	19
圖 3-6 超導量子干涉儀配置示意圖	20
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	25
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	31
圖 4-3 以PLD在不同溫度及氧壓，在sapphire (0001) 製備出的Mn : ZnSnO <sub>3</sub> 薄膜以及ZnSnO <sub>3</sub> 薄膜的XRD比較圖	31
圖 5-1 室溫下有摻雜Mn離子與intrinsic的M (H) 曲線	36

圖 5-2 Mn : ZnSnO <sub>3</sub> 電子結構，與MnO、Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 和MnO <sub>2</sub> 的Mn L edge XANES光譜比	35
圖 5-3 ZnSnO <sub>3</sub> (006)精確的 $2\theta - \theta$ scan	39
圖 5-4 sapphire (202) , ZnSnO <sub>3</sub> (104) , SnO <sub>2</sub> (310) 的XRD $\phi$ scan	39
圖 5-5 基板與薄膜晶體間原子可能的堆疊方式	41
圖 5-6 樣品光穿透率光譜圖	44
圖 5-7 樣品吸收光譜圖	46
圖 5-8 室溫下Mn : SnO <sub>2</sub> 的M(H) curve	47
圖 5-9 薄膜RBS數據圖	50
圖 5-10 不同載子濃度對應的M(H) curve	51



## 表目錄

表 4-1 氧壓 $10^{-3}$ torr 與 $10^{-4}$ torr 在 $300^{\circ}\text{C}$ ~ $700^{\circ}\text{C}$ 時的 EDX 比較	26
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	30
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	30
表 5-1 靶不同的錳氧化物所對應的 Curie temperature 以及 Néel temperature	35
表 5-2 文獻上報導 $\text{ZnSnO}_3$ 與 $\text{SnO}_2$ 塊材晶格常數與實驗薄膜所得晶格常數 比較	41
表 5-3 摻雜 Mn 離子薄膜的電性比較	45

