

行政院國家科學委員會專題研究計畫 期末報告

尖端晶體材料製備與分析核心設施計畫--子計畫三:北區薄膜磊晶與分析

計畫類別：整合型
計畫編號：NSC 100-2119-M-009-003-
執行期間：100年08月01日至102年04月30日
執行單位：國立交通大學電子物理學系(所)

計畫主持人：周武清
共同主持人：朱英豪
計畫參與人員：碩士級-專任助理人員：王智弘
學士級-專任助理人員：曾小育
碩士班研究生-兼任助理人員：江偉仕
碩士班研究生-兼任助理人員：許維綸
碩士班研究生-兼任助理人員：葉蓉霏
碩士班研究生-兼任助理人員：楊侑霖
碩士班研究生-兼任助理人員：陳宣劭
碩士班研究生-兼任助理人員：蔡明叡
碩士班研究生-兼任助理人員：楊嘉華
碩士班研究生-兼任助理人員：賴湘穎
碩士班研究生-兼任助理人員：陳香融
碩士班研究生-兼任助理人員：李建毅
碩士班研究生-兼任助理人員：陳永倫
大專生-兼任助理人員：鄧永君
大專生-兼任助理人員：陳彥蒲
大專生-兼任助理人員：胡佑申
博士班研究生-兼任助理人員：辜瑞泰
博士班研究生-兼任助理人員：簡崑峰
博士班研究生-兼任助理人員：鄒安傑
博士班研究生-兼任助理人員：邱佳偉
博士班研究生-兼任助理人員：吳家興
博士班研究生-兼任助理人員：楊展其
博士班研究生-兼任助理人員：梁文怡

博士班研究生-兼任助理人員：武卿亞

博士班研究生-兼任助理人員：劉恒睿

博士後研究：李寧

博士後研究：林彥丞

博士後研究：郭荷宏

報 告 附 件：移地研究心得報告

出席國際會議研究心得報告及發表論文

公 開 資 訊：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 102 年 07 月 28 日

中文摘要：本計畫『尖端晶體材料製備與分析核心設施計畫—子計畫三：北區薄膜磊晶與分析』主要整合朱英豪教授的功能性氧化物原子工作坊及周武清教授的節能及磁性半導體薄膜磊晶研究中心成立北部薄膜磊晶與分析核心設施。目的是結合國內外頂尖的研究團隊，共同開發尖端薄膜材料及分析其結構與物理特性，以創造傑出研究成果達到國際領先的地位，並協助國內奈米電子與節能產業發展及推動我國節能科技。報告分兩部分，甲部分：節能及磁性半導體薄膜磊晶研究，乙部分：功能性氧化物原子工作坊運作，分別敘述如下。

甲部分：利用二六族半磁性半導體分子束磊晶設備成長氧化鎘鋅(ZnCdO)、氧化錳鋅、氧化鋅、碲化鋅和碲硒化鋅化合物半導體，並進行其光學和磁特性分析研究。(1)成功成長出 Zn_{0.98}Cd_{0.02}O 薄膜。並利用變溫光激螢光光譜與時間解析光譜分析 Zn_{0.98}Cd_{0.02}O 材料內之載子受溫度影響的躍遷行為。(2)在藍寶石基板上成長氧化錳鋅薄膜。對摻雜錳濃度 0.3 % 的氧化錳鋅薄膜量測在磁場下的光激螢光光譜，在 5 T 時有 9 % 的圓形極化率。(3)將氧化鋅奈米柱成長於矽基板，使用分析奈米柱各項磊晶性質與發光特性，驗證成長之氧化鋅奈米柱具有良好的磊晶品質與發光特性。(4)於碲化錳鋅緩衝層上成長單層碲化鋅量子點。由磁性光學量測實驗發現，當外加磁場為 4T 時，單層碲化鋅量子點的極化率將會達到一個定值約為 76 %，且形成 magnetic polarons，並得到束縛能約為 16 meV，而形成所需時間約為 7.4 ns。(5)利用顯微分析技術改善選擇性氮化鎔成長於矽基板所需之溝渠結構設計，研究發現相較於傳統在矽基板上的溝渠結構，經由修正後的溝渠設計可將缺陷密度再降低一個數量級以上，也於其上成功成長出半極性氮化鎔/氮化鎔多層量子井結構。(6)探討碲硒化鋅等電性半導體材料載子隨著溫度變化的情形。發現碲硒化鋅在很寬的溫度範圍所呈現複雜的衰減路徑與拉伸函數完美的吻合。碲硒化鋅不同的載子復合機制可以歸因於摻雜碲而產生不同的能帶模型及侷限深度所導致。

乙部分：本研究團隊成立初期獲補助建立雷射分子束磊晶，得以快速大幅提升我國學界與業界在氧化物磊晶研發之實力。建立之系統雷射分子束磊晶平台，具有高工作氣壓之 RHEED 來進行臨場薄膜之成長，這樣的系統可以提供氧化物磊晶薄膜技術龐大之資料庫。此一磊晶成長平台之建立，快速地提昇了我國於氧化物磊晶成長之基礎能力，為此我們可以繼續利用此平台研發新穎與新功能之材料。高品質之材料為固態物理研究之基石，此平台建立後，已經為以量測為主之研究群，提供樣品確保其樣品之品質。另外對於成長氧化物磊晶有興趣之研究群，這樣的平台提供共同研發之機會，可以藉

由計畫主持人長期之經驗，快速的建立起新製程，以利其他研究群材料之快速開發。為了延伸此平台之完整性與功能性，本研究團隊在此系統上增加高真空掃描系統，此系統除了可以解決目前成長系統研發速度受限之缺點，亦可提供另一個快速與安全平台，可以讓成長我之高品質磊晶薄膜立即進行特性之量測，此兩部分相輔相成，可以將我國氧化物磊晶之技術更往前邁進一步。此系統已成為國內成長氧化物薄膜之模範平台，進而厚植本國在此領域研發之能力。此一平台亦提供業界快速取得多功能與高品質之氧化物磊晶，有助於縮短業界開發新製程與元件之研發時間，同時由於各種氧化物搭配亦由此一平台提供，亦提供業界元件製程與整合所遇到困難之解決方案。目前本研究平台之研發能力步入了研發起飛的第二階段，現已成功開發多型態之複雜性氧化物，領域型態橫跨多層膜結構，單層膜結構，複合磊晶奈米結構，奈米晶體，與奈米線等。成果豐碩，為一受世界矚目之材料開發模範平台。

中文關鍵詞： 分子束磊晶術、二六族化合物半導體、半磁性半導體、氧化鎘鋅、氧化錳鋅、氧化鋅、碲化鋅、碲硒化鋅、量子點、光激螢光、時間解析光激螢光、共振拉曼散射、陰極螢光系統、雷射分子束磊晶、氧化物薄膜、奈米結構、鐵電材料、多鐵壁域、鐵酸鈹、奈米線

英文摘要： Part I:(1)The thermal-activated carrier transfer processes in ZnCdO thin film grown by MBE were investigated by temperature-dependent and time-resolved photoluminescence. (2)ZnMnO thin films were grown by MBE. For Zn_{0.997}Mn_{0.003}O, circular polarization degree of 9 % was observed at magnetic field B=5T. The dependence of circular polarization rate on the magnetic field intensity exhibits Brillouin type para-magnetism. (3)The growth and optical properties of ZnO nanorods grown on Si(111) substrate were studied. The sharp near band edge PL emission with full width at half maximum of about 17meV indicates that the ZnO nanorods could be used as the high efficient photonic devices. (4)Type-II ZnTe/ZnMnSe QDs were achieved by using MBE. The magneto-optical measurements revealed a saturated degree of circular polarization of QDs of 76% at 4T and the formation of magnetic polarons with binding energy of 16meV and formation time of 7.4ns. (5)CL and TEM measurements revealed a dramatically

decreased density of threading dislocations and stacking faults near the surface of the overgrown GaN layer. (6) The carrier recombination dynamics of isoelectronic ZnSeTe semiconductor as a function of temperature was studied. The unique carrier dynamics can be attributed to the extremely distinct band structure and trapping depths.

Part II: The goal of this project is to extend the capability of the laser molecule beam epitaxy system to fabricate epitaxial oxide heterostructures, superlattices, nanostructures and nanowires. Because it has the advantages of high quality epitaxial growth, fast optimization, and good composition and interface control, it has been a core technology on developing complex oxides for many years. Such a platform will greatly promote the ability of studying oxide electronics in academia and industry. It can also be used to provide high-quality epitaxial oxide films for research groups to do other detail measurements. It can also be used as a platform for industry to develop new oxide devices. In addition, it will be an efficient approach to integrate research energy in academia and industry. We have built up a Laser-MBE system and a high vacuum scanning probe microscope. The combination of laser MBE and SPM is a powerful and fast tool to develop the basic understanding of oxide films, which will be useful and helpful to academic research and industry.

英文關鍵詞： molecular beam epitaxy, II-VI compound semiconductors, semimagnetic semiconductors, ZnCdO, ZnMnO, ZnO, ZnTe, ZnSeTe, quantum dot, photoluminescence (PL), time-resolved PL, resonant Raman scattering, cathodoluminescence, laser MBE, epitaxial, complex oxides, superlattice, nanostructures, and transport measurement

本計畫『尖端晶體材料製備與分析核心設施計畫—子計畫三:北區薄膜磊晶與分析』主要整合朱英豪教授的功能性氧化物原子工作坊及周武清教授的節能及磁性半導體薄膜磊晶研究中心成立北部薄膜磊晶與分析核心設施。目的是結合國內外頂尖的研究團隊，共同開發尖端薄膜材料及分析其結構與物理特性，以創造傑出研究成果達到國際領先的地位，並協助國內奈米電子與節能產業發展及推動我國節能科技。報告分兩部分，甲部分:節能及磁性半導體薄膜磊晶研究，乙部分:功能性氧化物原子工作坊運作，分別敘述如下。

一、中文摘要

甲部分:利用二六族半磁性半導體分子束磊晶設備(molecular beam epitaxy)成長氧化鎘鋅(ZnCdO)、氧化錳鋅(ZnMnO)、氧化鋅(ZnO)、碲化鋅(ZnTe)和碲硒化鋅(ZnSeTe)化合物半導體，並進行其光學和磁特性分析研究。(1)利用分子束磊晶法,我們成功成長出 $Zn_{0.98}Cd_{0.02}O$ 薄膜。並利用變溫光激螢光光譜與時間解析光譜分析 $Zn_{0.98}Cd_{0.02}O$ 材料內之載子受溫度影響的躍遷行為。(2)利用分子束磊晶系統在藍寶石基板上成長氧化錳鋅薄膜。在氧化錳鋅部分的研究，穿透光譜顯示氧化錳鋅的能隙隨著摻雜錳濃度的增加而有藍位移的趨勢。在共振拉曼光譜中我們發現氧化鋅樣品和氧化錳鋅樣品各自有 5 個和 11 個縱向光學聲子的訊號。藉由變溫共振拉曼光譜的實驗，可以得知縱向光學聲子訊號的強度與氧化錳鋅的能隙位置相關。除此之外，我們也對摻雜錳濃度 0.3 % 的氧化錳鋅薄膜量測在磁場下的光激螢光光譜，在 5 T 時有 9 % 的圓形極化率。(3)利用分子束磊晶系統開發將氧化鋅奈米柱成長於矽基板的技術，使用掃描式電子顯微鏡、穿透式電子顯微鏡、X 光繞射儀和光致螢光分析奈米柱各項磊晶性質與發光特性，驗證成長之氧化鋅奈米柱具有良好的磊晶品質與發光特性，期許未來可用於高效率之光電元件。(4)利用分子束磊晶系統，於碲化錳鋅緩衝層上成長單層碲化鋅量子點。由磁性光學量測實驗發現，當外加磁場為 4T 時，單層碲化鋅量子點的極化率將會達到一個定值約為 76 %，且形成 magnetic polarons，實驗並得到束縛能(binding energy)約為 16 meV，而形成所需時間約為 7.4 ns。(5)利用陰極螢光光譜分析圖案化矽基板異質成長之新穎材料之微觀物理特

性，利用顯微分析技術改善選擇性氮化鎘成長於矽基板所需之溝渠結構設計，研究發現相較於傳統在矽基板上的溝渠結構，經由修正後的溝渠設計可將缺陷密度再降低一個數量級以上，也於其上成功成長出半極性氮化鎘/氮化鎘多層量子井結構。(6)利用光激螢光光譜及時間解析光譜探討碲硒化鋅等電性半導體材料載子隨著溫度變化的情形。我們發現碲硒化鋅在很寬的溫度範圍所呈現複雜的衰減路徑與拉伸函數完美的吻合。隨著溫度上升，碲硒化鋅的生命期在 70 K 前會先隨著溫度上升，而在 70 K 之後隨溫度的上升而下降。載子的復合機制與呈現 V 型的碲硒化鋅的光激螢光峰值能量趨勢相符合。碲硒化鋅不同的載子復合機制可以歸因於摻雜碲而產生不同的能帶模型及侷限深度所導致。

關鍵字: 分子束磊晶術、二六族化合物半導體、半磁性半導體、氧化鎘鋅、氧化錳鋅、氧化鋅、碲化鋅、碲硒化鋅、量子點、光激螢光、時間解析光激螢光、共振拉曼散射、陰極螢光系統

Abstract

Part I: ZnCdO, ZnMnO, ZnO, ZnTe, and ZnSeTe semiconductors were grown by II-VI semimagnetic semiconductor molecular beam epitaxy (MBE) system. The optical and magnetic properties of these materials were studied. (1) The thermal-activated carrier transfer processes in $Zn_{0.98}Cd_{0.02}O$ thin film grown by molecular beam epitaxy were investigated by temperature-dependent and time-resolved photoluminescence (PL). (2) $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x = 0 \sim 0.061$) thin films were grown by MBE system. Transmittance shows an increase of the band gap with the increasing Mn concentration. Resonant Raman scattering (RRS) spectra showed 11 longitudinal optical phonon lines for the $Zn_{1-x}Mn_xO$ samples. For the $Zn_{0.997}Mn_{0.003}O$ sample, circular polarization degree of 9 % was observed at magnetic field $B = 5$ T. The dependence of circular polarization rate on the magnetic field intensity exhibits Brillouin type para-magnetism. (3) We develop a novel technique to grow ZnO nanorods by using plasma-assisted MBE. The growth and optical properties of self-assembled ZnO nanorods grown on Si(111) substrate were studied. By controlling the Zn/O flux ratio, the growth of ZnO nanorods on Si(111) substrate without catalyst has

been achieved. Scanning electron microscopy (SEM) image shows the ZnO nanorods with various density and diameter could be controlled. The sharp near band edge PL emission with full width at half maximum (FWHM) of about 17 meV indicates that the ZnO nanorods could be used as the high efficient photonic devices. (4) Type-II ZnTe/ZnMnSe single-layer quantum dots were achieved by using MBE. The magneto-optical measurements revealed a saturated degree of circular polarization of quantum dots of 76 % at 4 T and the formation of magnetic polarons with binding energy of 16 meV and formation time of 7.4 ns. These approaches provide the evidence of the exchange interaction and the alignment of the randomly oriented Mn spins near by the QD. (5) The improved design of sub-micron trenches on Si(001) substrate was demonstrated for defect suppression in semi-polar selectively-grown GaN layers. Cathodoluminescence and transmission electron microscopy measurements revealed a dramatically decreased density of threading dislocations and stacking faults near the surface of the overgrown GaN layer. In addition, a significant reduction of intrinsic polarization electric field was achieved for the InGaN/GaN multiple quantum well on the GaN selectively grown from the Si trenches. (6) The carrier recombination dynamics of isoelectronic ZnSeTe semiconductor as a function of temperature was studied by using PL and time-resolved PL spectroscopy. We find that the complex decay traces of ZnSeTe correlate excellently with the stretched exponential law within a wide temperature range. As the temperature increases, the PL lifetime initially increases up to 70 K and then declines. These findings are consistent with the V-shaped PL peak shift for ZnSeTe. The unique carrier dynamics can be attributed to the extremely distinct band structure and trapping depths.

Keywords: molecular beam epitaxy, II-VI compound semiconductors, semimagnetic semiconductors, ZnCdO, ZnMnO, ZnO, ZnTe, ZnSeTe, quantum dot, photoluminescence (PL), time-resolved PL, resonant Raman scattering, cathodoluminescence

二、原由與目的

我們已建立一套二六族半磁性半導體的分子束磊晶系統核心設施，目前架設之分子束材料包括碲、硒、鎂、錳、鋅、鎘原子源及氧離子源。

本研究團隊提供各式二六族化合物半導體樣品(稀磁性與氧化物材料)給國內和國外頂尖研究團隊，如表一，且持續與這些研究機構合作並從事相關磁性與非磁性之物理科學研究。此外，本研究團隊也陸續開創新的二六族化合物半導體材料，例如於藍寶石或矽基板上成長氧化鎘鋅和氧化錳鋅化合物半導體，同時搭配半導體光頻譜技術研究其新穎的光電物理特性。

| | | | |
|--------------------------|---------------------------|----------------|----------------------|
| ZnMnO | 交大電物 張文豪、簡紋濱 | 彰師大電子 林得裕 | 交大應化 孫建文 |
| ZnCdO | 中央物理 徐子民 | 高雄大學應 物系謝振豪 | |
| ZnMgO、 ZnMgSe 相關結構 | 台科大電子 黃鶯聲 | 東海大學 李寧 | 中興物理 孫允武(陳 余各) |
| ZnTe/ZnSe 相關結構 | SUNY AB 物理 系 A. Petrou | 大同光電系 楊祝壽 | |

表一:合作學者與提供的樣品

三、結果與討論

我們利用二六族半磁性半導體的分子束磊晶核心設備，於本計畫期間內已陸續完成下列之研究工作：

1. 氧化鎘鋅(ZnCdO)半導體薄膜之成長與光學特性研究：

利用電漿輔助式分子束磊晶系統成長 ZnCdO，並對 ZnCdO 內之載子受溫度效應影響的躍遷行為作分析。圖 1-1 為 Zn_{0.98}Cd_{0.02}O 在 10 K 下的光激螢光光譜與穿透光譜。可發現 ZnO 摻雜 Cd 之後的近能隙發光位置由 3.361 eV 紅位移到 3.185 eV。而我們所成長出的 Zn_{0.98}Cd_{0.02}O 樣品之光激螢光光譜譜線半高寬 120 meV 與目前已經發表的文獻中同樣 2 % Cd 摻雜量相比是相當的。圖 1-1 之插圖為 Zn_{0.98}Cd_{0.02}O 的穿透光譜，可確認由於 Cd 的摻雜導致 ZnO 能隙縮小至 3.225 eV 左右。然而我們發現在過去已發表的文獻中，很少探討載子受溫度效應下的躍遷現象，而探討載子動力學是可以幫助於我們了解此材料適不適合應用到元件上或是給予我們在磊晶上要改善的方向。所以我們接下來利用變溫光激螢光光譜與時間解析光譜來分析載子在 ZnCdO 內受溫度影響的躍遷行為。

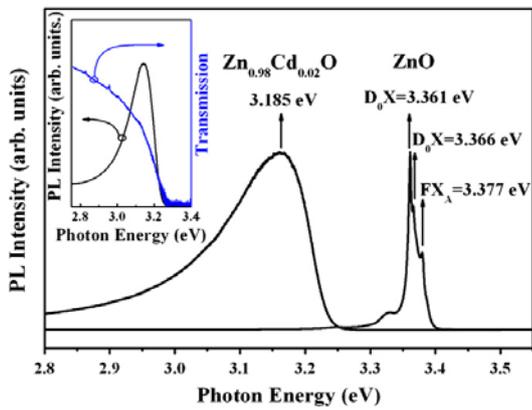


圖 1-1: ZnO 與 Zn_{0.98}Cd_{0.02}O 在 10 K 時之光激螢光與穿透光譜。

圖 1-2(a)為 ZnO 與 Zn_{0.98}Cd_{0.02}O 之變溫光激螢光光譜。可觀察到在溫度增高的過程中，在 ZnO 樣品部分的螢光訊號將會逐漸由束縛激子(D₀X)主導轉變成 FX_A(自由激子)主導。這現象與一般半導體材料是一樣的。但在 Zn_{0.98}Cd_{0.02}O 樣品部分，低溫時，螢光訊號是由 P1 能量位置主宰；隨著溫度上升，P1 訊號逐漸轉變成 P2 與 P3 兩訊號。此現象與我們研究團隊在 ZnSe_{1-x}Te_x 光學特性上的研究也有相同的現象發生。所以我們參考在 ZnSe_{1-x}Te_x 對螢光訊號的定義，將 P1 定義為 Cd_n 束縛激子(X/Cd_n)，P2 定義為 Cd 束縛激子(X/Cd)，P3 為 Cd cluster 束縛激子(X/Cd cluster)。我們對 Cd_n 束縛激子的螢光積分強度與溫度的關係作雙活化能的擬合，得到兩個活化能分別為 4 與 19 meV。其中我們認為 4 meV 活化能為 X/Cd_n 的平均束縛能，19 meV 則為 X/Cd_n 受熱效應影響下的螢光猝滅能量，因為此能量對應的溫度 220 K 剛好是螢光訊號由 X/Cd_n 轉成 X/Cd 與 X/Cd cluster 的溫度點。

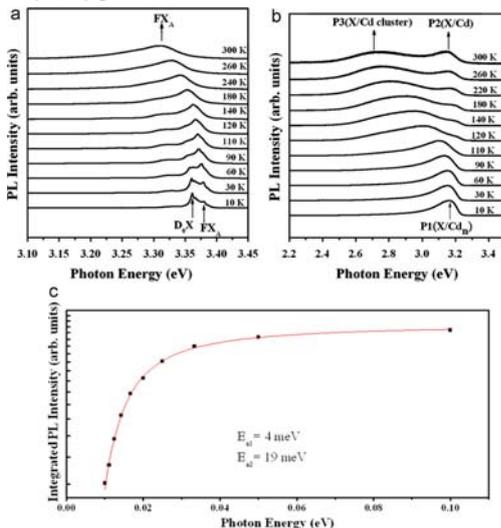


圖 1-2(a): ZnO 之變溫光激螢光光譜。(b): Zn_{0.98}Cd_{0.02}O 之變溫光激螢光光譜。(c): 使用雙

活化能擬合 P1 積分強度隨溫度變化之關係。

為了更清楚 FX_A, X/Cd_n, X/Cd 與 X/Cd cluster 的特性。我們將其能量位置與溫度的關係整理如圖 1-3(a)。圖 1-3(a)中可發現 FX_A 與 X/Cd 的能量位置可以使用 Varshni 所提出的半導體材料的能隙隨溫度變化之經驗公式作擬合。然而，X/Cd_n 的能量訊號隨溫度變化卻不符合 Varshni 公式的預測且有相當劇烈的紅位移現象。對此 X/Cd_n 的現象我們歸咎於載子受熱效應影響，可藉由聲子往更深的侷限態遷移，而 X/Cd_n 即代表著許多不同深淺的侷限態。在圖 1-3(b)中是 220 K 時的變功率的光激螢光光譜實驗，原本載子已經受熱脫離 X/Cd_n 的束縛而躍遷至 X/Cd 與 X/Cd cluster 兩能態。隨著激發雷射功率增強，X/Cd cluster 能態被填滿後，X/Cd_n 的螢光貢獻開始顯現，最後在高激發雷射功率下的光激螢光光譜又顯現出與低溫時的相同的譜線，由 X/Cd_n 主導發光。由變功率之光激螢光光譜可確認載子確實在不同侷限態中發生遷移的現象。

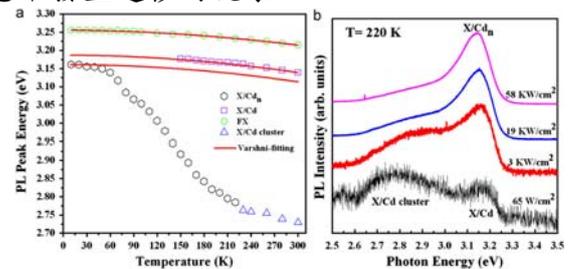


圖 1-3(a): Zn_{0.98}Cd_{0.02}O 變溫螢光光譜之螢光能量位置。(b): Zn_{0.98}Cd_{0.02}O 變功率光激螢光光譜。

我們也對 Zn_{0.98}Cd_{0.02}O 之變溫時間解析螢光光譜如圖 1-4 所示。我們可發現在 10 K 時螢光能量位置隨著時間變化並無改變；但當溫度升高為 100 K 時，螢光能量位置隨著時間變化已經發生 39 meV 的能量紅位移；當溫度提升至 150 K 時螢光能量位置更將隨著時間變化發生 100 meV 的能量紅位移。此現象驗證了載子在 220 K 前，受熱效應而藉由聲子散射的方式更容易往較低的束縛態躍遷。研究結果即將刊登於國際期刊 *Journal of Crystal Growth*。

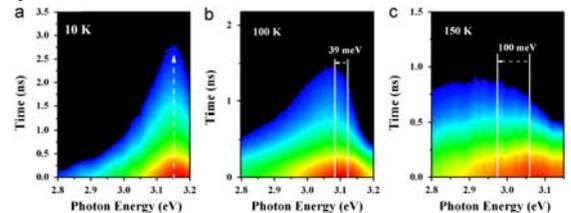


圖 1-4: Zn_{0.98}Cd_{0.02}O 變溫時間解析光激螢光光譜，(a)10 K、(b)100 K 和(c)150 K。

2. 氧化錳鋅(ZnMnO)半導體薄膜之成長與光學特性研究：

我們利用電漿輔助式分子束磊晶系統成長高品質 $Zn_{1-x}Mn_xO$ ，並利用光激螢光光譜、穿透光譜、共振拉曼光譜的量測，對 $Zn_{1-x}Mn_xO$ 光學特性作仔細的探討。圖 2-1(a)為 $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x = 0 \sim 0.061$)的穿透光譜。可由穿透光譜觀察到在近能隙的位置處有強吸收現象，且吸收能量隨錳濃度增加越往高能量移動。此現象原因是 MnO 的能隙比 ZnO 大所以 ZnO 摻雜 Mn 會使得能隙放大。圖 2-1(b)為 Mn 濃度與能隙的關係圖，結果顯示我們所成長出的 $Zn_{1-x}Mn_xO$ 能隙與先前文獻 [Johnson *et al.*, Phys. Rev. B 82, 115202 (2010)]所成長出的樣品能隙隨 Mn 濃度變化關係一致。

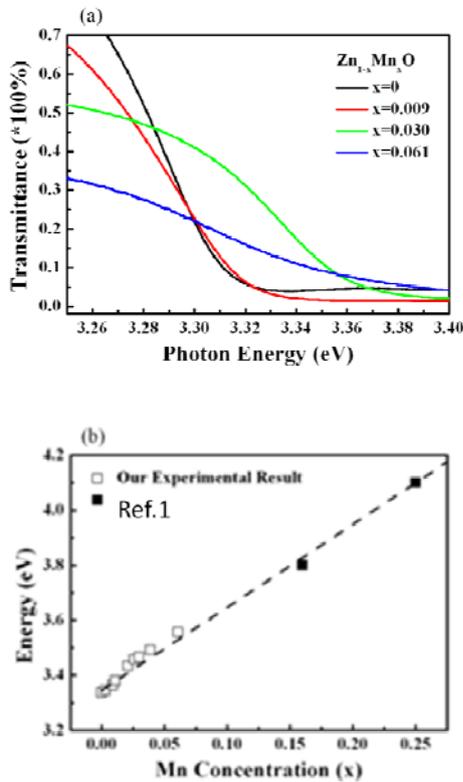


圖 2-1(a): $Zn_{1-x}Mn_xO$ 穿透光譜($x = 0 \sim 0.061$)。(b): 錳濃度與能隙位置關係圖，空心方格為我們所成長出樣品的數據，黑色實心方格為文獻的數據。

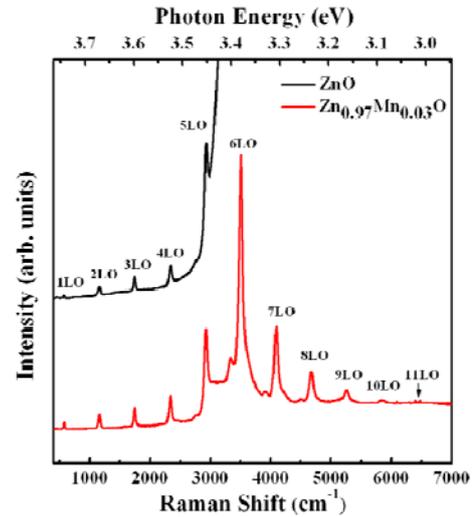


圖 2-2: ZnO 與 $Zn_{0.97}Mn_{0.03}O$ 共振拉曼光譜。

為了對 $Zn_{1-x}Mn_xO$ 光學特性有更深入的了解，我們作了共振拉曼光譜的量測，如圖 2-2 所示。我們挑選 ZnO 與 $Zn_{0.97}Mn_{0.03}O$ 兩樣品作比較。由實驗數據可發現兩樣品皆有雷射所造成的縱向光學聲子，其中 ZnO 有 5 個， $Zn_{0.97}Mn_{0.03}O$ 有 11 個。K. W. Boer 研究團隊理論計算預測出 ZnO 將會有超過 9 個縱向光學聲子 [Scott *et al.*, Optics Commun. 1, 397 (1970)]。而我們的研究結果則是 $Zn_{1-x}Mn_xO$ 符合但是 ZnO 卻少於 9 個只發現 5 個。我們認為此原因主要是 ZnO 的近能隙發光太強導至縱向光學聲子訊號不易發現，然而隨著 Mn 的摻雜濃度增加，近能隙發光也隨之衰減，才使得縱向光學聲子能夠被觀察到。我們將不同濃度 $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x = 0 \sim 0.061$)的共振拉曼光譜一起作比較，如圖 2-3 所示。我們發現在 $x = 0.3\%$ 的樣品仍可發現束縛激子(3.36 eV)的發光，但 Mn 濃度再提高就消失了。這原因已有研究團隊研究出在 $Zn_{1-x}Mn_xO$ 中，近能隙的發光會被 Mn 內部能階給吸收並做內部的躍遷放光。所以在近能隙的發光會迅速減弱。除此之外，樣品的螢光主要由第 6 個縱向光學聲子主導，而第 6 個縱向光學聲子訊號也隨著 Mn 濃度增加而減弱。此現象除了部分能量被 Mn 內部躍遷給吸收外，我們可以使用 M. C. Klein 研究團隊所提出的瀑布模型 [Klein *et al.*, Phys. Rev. B 42, 11123 (1990)]來解釋：

$$\sigma_a(\omega) = \mu^4 \sum_{j=0}^{\infty} \left| \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\langle g, n+j | e, m \rangle \langle e, m | g, j \rangle}{E_{ex} + (m-j)\hbar\omega_{LO} - \hbar\omega + i\hbar\Gamma} \right|^2 \exp\left(-\frac{j\hbar\omega_{LO}}{k_B T}\right)$$

此方程式說明了，當能隙接近第 n 個縱向光學聲子的能量位置時，會增強縱向光學聲子的螢光強度。所以當 Mn 濃度增加後，由於能隙逐漸變大而遠離第 6 個縱向光學聲子能量位置，所以也會造成

第 6 個縱向光學聲子的螢光強度迅速減弱。

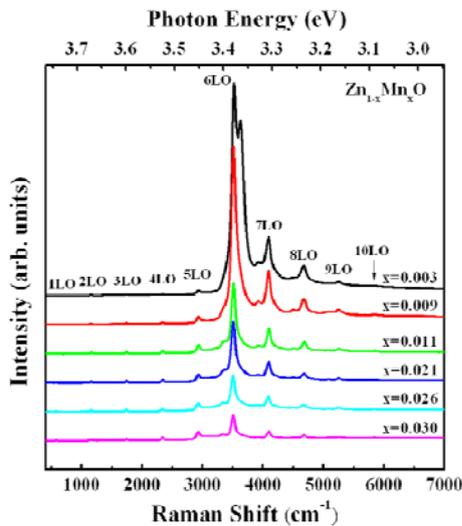


圖 2-3: $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x = 0 \sim 0.061$) 共振拉曼光譜。

為了驗證瀑布模型，我們對 $Zn_{0.991}Mn_{0.009}O$ 的樣品做變溫共振拉曼光譜的觀察，如圖 2-4(a)所示。我們可以清楚的發現隨著溫度由 10 K 上升至是溫 300 K，縱向光學聲子的主導由第 6 個縱向光學聲子轉變成第 7 個縱向光學聲子。我們將縱向光學聲子的譜峰位置隨溫度變化關係整理如圖 2-4(b)，可更清楚了解縱向光學聲子強度的隨能隙變化的關係，而縱向光學聲子隨溫度的隨溫度的變化關係也能使用 Bose-Einstein statistical factor[Lautenschlager *et al.*, Phys. Rev. B 36, 4813 (1987)]:

$$E(T) = E(0) - \frac{2a_B}{\exp(\Theta/T) - 1}$$

吻合的擬合，證明了縱向光學聲子強度是會隨能隙的變化而改變。

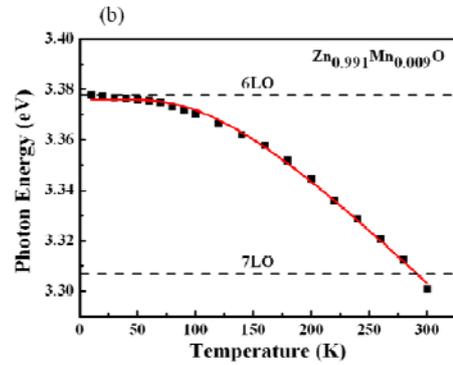
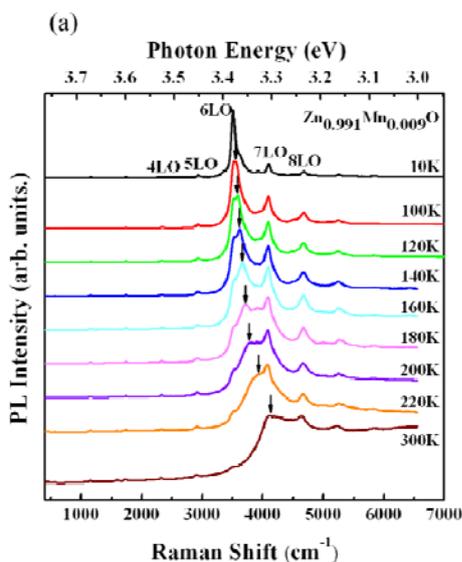


圖 2-4(a): $Zn_{0.991}Mn_{0.009}O$ 之變溫共振拉曼光譜。(b) $Zn_{0.991}Mn_{0.009}O$ 之縱向光學聲子譜峰位置與溫度關係，紅線為 Bose-Einstein statistical factor 擬合。

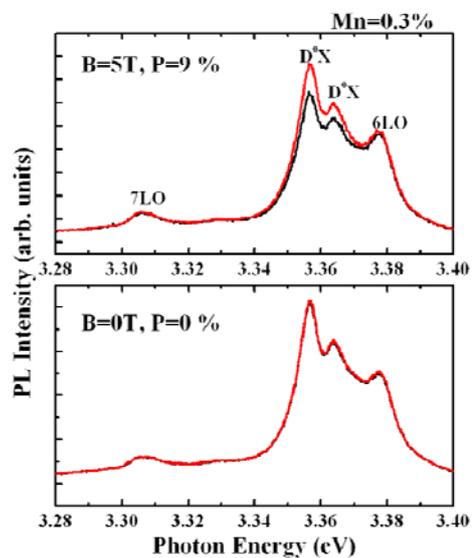


圖 2-5: 變磁場之光激螢光光譜。

最後我們將 Mn 為 0.3 % 的樣品做變磁場之光激螢光光譜。我們觀察到在未加磁場狀態下的左旋圓極化光與右旋圓極化光的譜線是重疊的，顯示圓極化率為 0。但當磁場加至 5 T 時，則可觀察到 9 % 的圓極化率。此現象顯示出我們的樣品為順磁特性。研究結果即將刊登於國際期刊 *Journal of Crystal Growth*。

3. 氧化鋅(ZnO)奈米柱之成長光學特性研究：

利用電漿輔助式分子束磊晶系統，於矽基板上成長氧化鋅奈米柱，由掃描式電子顯微鏡針對不同分壓比例樣品的表面形貌進行分析，統計出不同成長條件下的奈米柱直徑與密度，如圖 3-1 和 3-2 所示。

二氧化矽具備較小的表面能，因此造成隨後成長的氧化鋅奈米柱成長速率較慢，且縱向成長速率與橫向成長速率差異不大，因此較難生成分離的奈米柱，傾向形成合併的表面形貌。

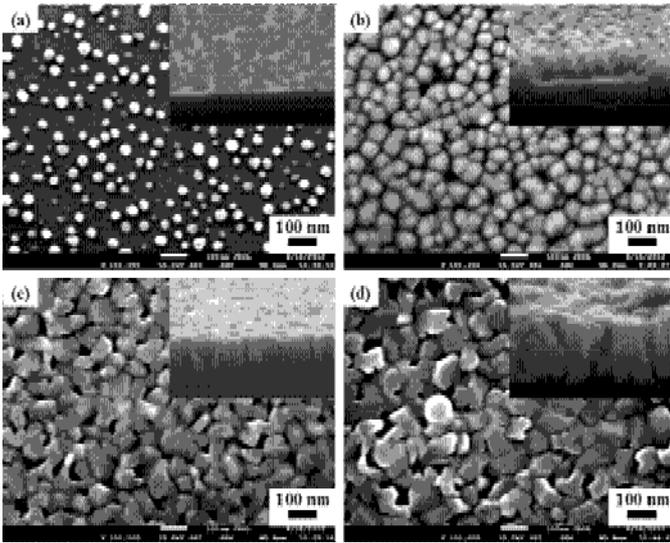


圖 3-1: 氧化鋅奈米柱成長於矽基板表面形貌分析，鋅流量為(a) 1.99×10^{-8} Torr、(b) 4.22×10^{-8} Torr (c) 6.39×10^{-8} Torr 和(d) 8.53×10^{-8} Torr 之俯視圖，插圖為側視圖。

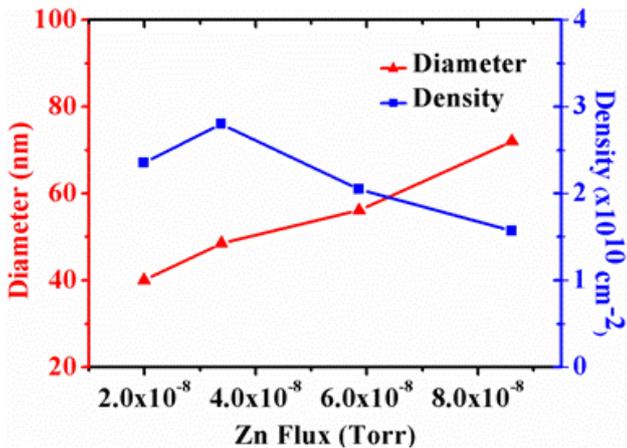


圖 3-2: 不同 II/VI 分壓比例下於矽基板上成長之氧化鋅奈米柱直徑(紅線)與密度分布(藍線)。

由表面形貌的分析結果可知當二族比例提高時，原先分離的奈米柱會逐漸結合，且奈米柱之形狀並不規則，且無法成長出較為準直(well aligned)的奈米柱側壁。為了瞭解氧化鋅奈米柱成長於矽基板上的晶格排列狀況與介面，本研究將樣品研磨，使用穿透式電子顯微鏡觀察奈米柱，結果如圖 3-3 所示，顯示奈米柱與矽基板間具有約 20 nm 的非晶二氧化矽產生，根據文獻 [Kim, *et al.*, Cryst. Eng. Comm. 13, 813 (2011)]，這是由於二氧化矽的生成焓為 -910.7 ± 1.0 kJ/mol，氧化鋅則為 -350.46 ± 0.27 kJ/mol，因此於高溫成長下，勢難避免非晶二氧化矽先生成。根據文獻 [Chung, *et al.*, Appl. Phys. Lett. 91, 233112 (2007)]，當氧化鋅成長於非晶二氧化矽上，由於

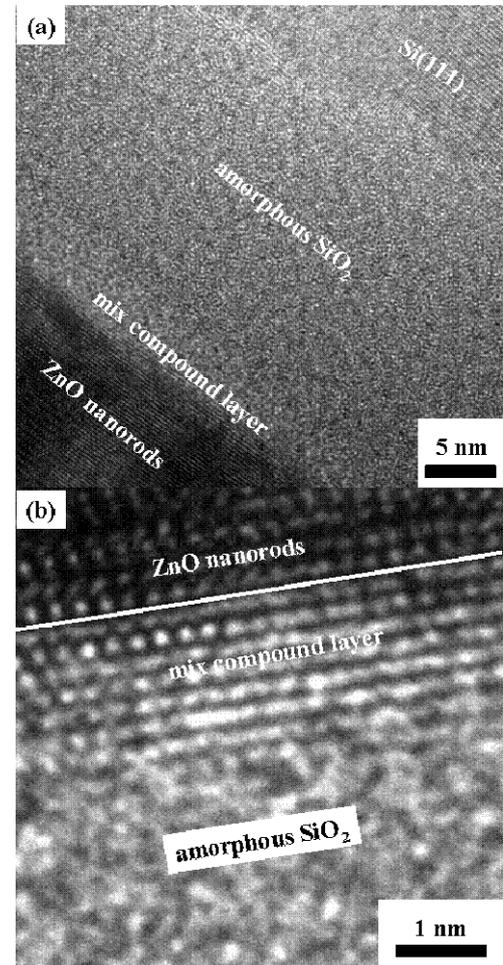


圖 3-3: 成長於矽基板的氧化鋅奈米柱的穿透式電子顯微鏡明視野影像。

由圖 3-3(a)也可觀察到在非晶二氧化矽的頂層，與氧化鋅相接的區域，可觀察到一對比較亮的區域，約 4 nm 厚。隨後將倍率放大，可觀察到此層的頂部，甚至有晶格排列的產生，如圖 3-3(b)。為了了解此對比較亮的區域的組成，使用穿透式電子顯微鏡中的能量散射光譜儀 (Energy Dispersive Spectrometer) 做不同點的點掃描 (point scan)，結果如圖 3-4。由圖 3-4 可知，於非晶二氧化矽的最頂層具有鋅擴散的現象，成為鋅/二氧化矽混合的區域，此混合的情形是否為氧化鋅奈米柱提供成核層 (seed layer)，有待後續進行更深入的研究。

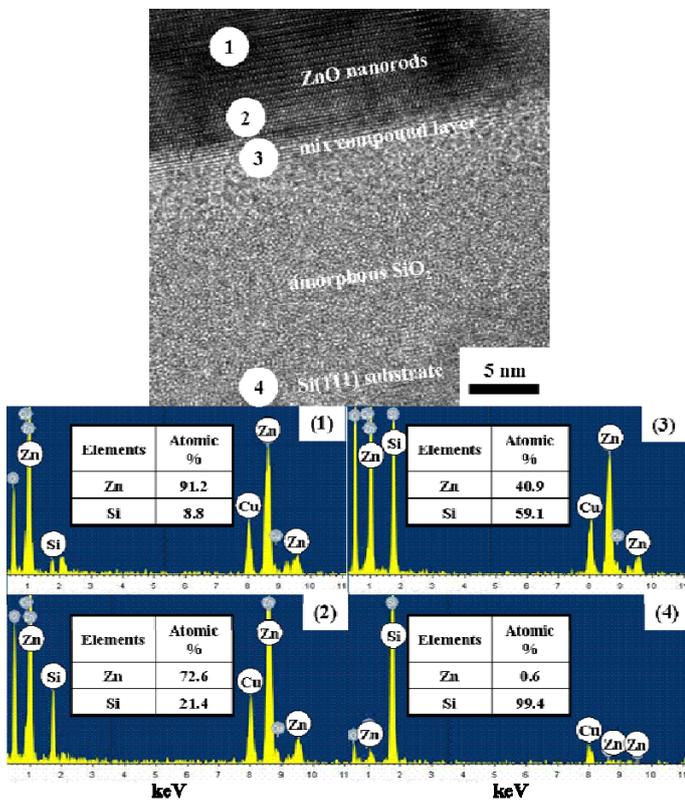


圖 3-4: 氧化鋅奈米柱與矽基板間的介面成分分析。

將成長出的氧化鋅奈米柱以 X 光繞射儀量測奈米柱的晶格排列方向，結果如圖 3-5，氧化鋅奈米柱呈現(002)面向的從優取向，說明氧化鋅奈米柱是沿 c 軸方向成長，且沒有其他面向出現。

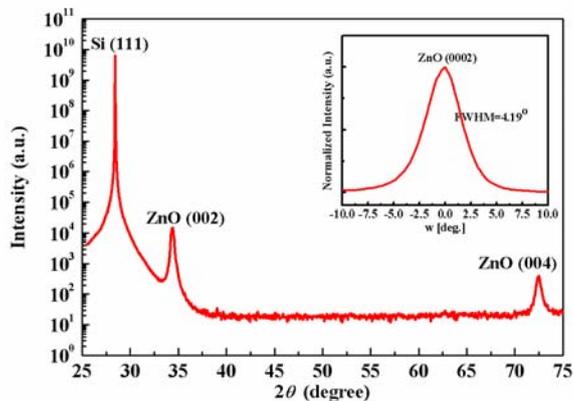


圖 3-5: 氧化鋅奈米柱成長於氮化鋁/矽基板上的 X 光繞射圖譜。

本計劃也將成長出的氧化鋅奈米柱樣品於國家同步輻射中心(National Synchrotron Radiation Research Center)BL-17B1 光束線作縱深的倒晶格空間圖譜 (reciprocal space mapping, RSM) 掃描。本次量測欲觀察奈米柱 a 軸晶格常數於縱深方向的改變，以了解奈米柱的應力分布，故改變同步輻射 X 光的入射深度，即由大到小的改變掃描倒晶格空間 l 軸，X 光的入射深度將由深至淺

的改變。圖 3-6(a)為以倒晶格單位(reciprocal lattice unit, r.l.u.)作圖的 RSM 圖譜，為了方便解析，可將橫軸倒晶格單位轉換至 X 光繞射角度單位(2θ)。

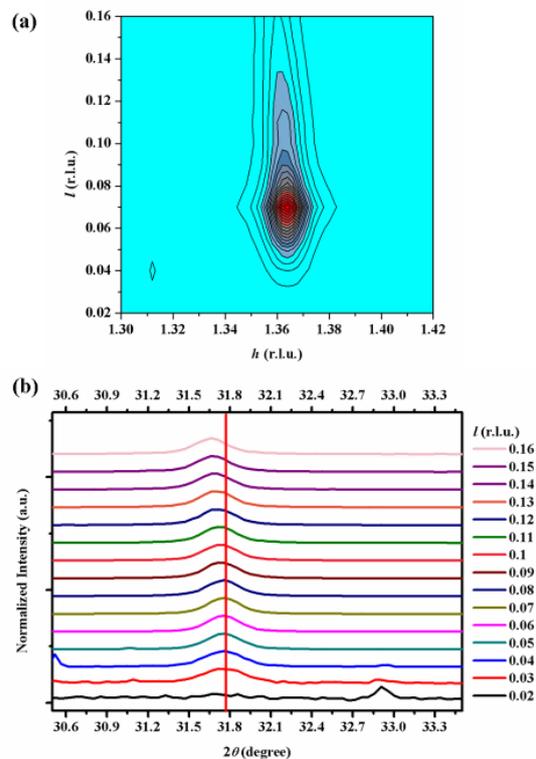


圖 3-6: 氧化鋅奈米柱的 RSM 圖譜，(a)倒晶格單位 (r.l.u.); (b)將倒晶格單位轉換至 X 光繞射角度單位(2θ)。

由圖 3-6(a)可知，於倒晶格空間中，l 軸由 0.16 掃描至 0.02，意即 X 光由奈米柱底部掃描至頂部，訊號有非常些微的移動。於圖 3-6(b)中，可看出由深至淺的 X 光入射深度，所量測到的氧化鋅 a 軸繞射角度變化，a 軸繞射角度由 31.66° 變為 31.76° ，並可由角度值可計算出 a 軸晶格常數由 3.2604 \AA 增加至 3.2508 \AA ，約有 0.3% 的應力釋放。其頂部 a 軸晶格常數(3.2508 \AA)與氧化鋅塊材的晶格常數大小(3.2495 \AA)相比[Bhauimik, et al., Mater. Sci. Eng. B 52, 25 (1998)]，約有 0.03 % 的拉伸應力，顯示奈米柱的頂部為近乎應力釋放的晶格排列狀況。低溫光激螢光光譜將分析氧化鋅奈米柱的螢光特性，如圖 3-7(a)。光譜中無氧空缺導致的缺陷發光[Chen, et al., J. Appl. Phys., 84, 7 (1998)]，且其具有非常強的近能隙發光訊號。其近能隙的訊號位於 3.357 eV ，為中性束縛激子 (donor-bound exciton, D^0X) 主導[Fryar, et al., Physica B 340, 210 (2003)]，更高能量位置於 3.374 eV 為自由激子 (free exciton, FXA) 貢獻發光

[Mosbacker, et al., J. Appl. Phys. 87, 012102 (2005)], 且其近能隙發光訊號半高寬僅 17 meV, 說明成長在矽基板上的氧化鋅奈米柱具有極佳的螢光特性, 即具有非常好的磊晶品質。

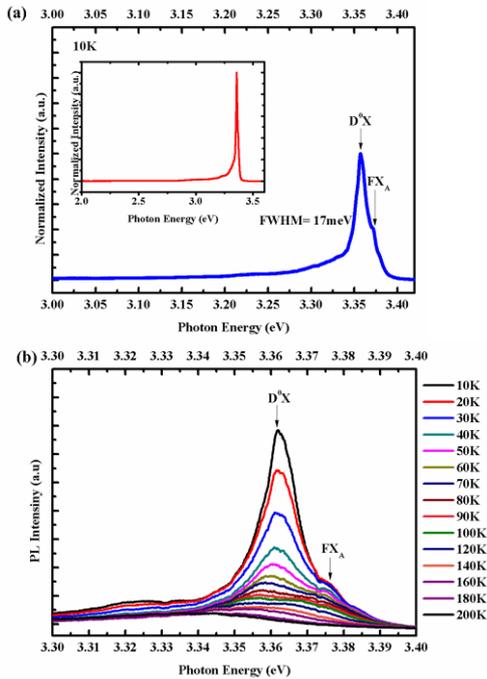


圖3-7: 氧化鋅奈米柱的低溫光激螢光光譜圖, (a)10 K下的近能隙發光訊號; (b)近能隙發光訊號的變溫光譜。

圖 3-7(b)為氧化鋅奈米柱的近能隙發光訊號變溫光譜圖, 顯示其中性束縛激子訊號約在 100 K 的溫度下會與自由激子訊號合併, 最後於室溫下由自由激子訊號所主導, 顯示氧化鋅奈米柱良好的磊晶品質。研究結果即將刊登於國際期刊 *Journal of Crystal Growth*。

4. 碲化鋅(ZnTe)/硒化錳鋅(ZnMnSe)量子點之成長與磁光特性研究：

利用分子束磊晶系統, 於硒化錳鋅緩衝層上成長單層碲化鋅量子點, 我們發現當覆蓋厚度約為 2 個原子層(2.0 MLs)時, 成長模式為 SK mode (wetting layer-quantum)。當覆蓋厚度超過 2.7 個原子層(2.7 MLs)時, 研究發現成長模式將轉變為 ripened mode。由磁性光學量測實驗發現, 當外加磁場為 4T 時, 單層碲化鋅量子點的極化率將會達到一個定值約為 76 %, 且形成 magnetic polarons, 實驗並得到束縛能(binding energy)約為 16 meV, 而形成所需時間約為 7.4 ns。研究結果即將刊登於國際期刊 *Journal of Crystal Growth*。

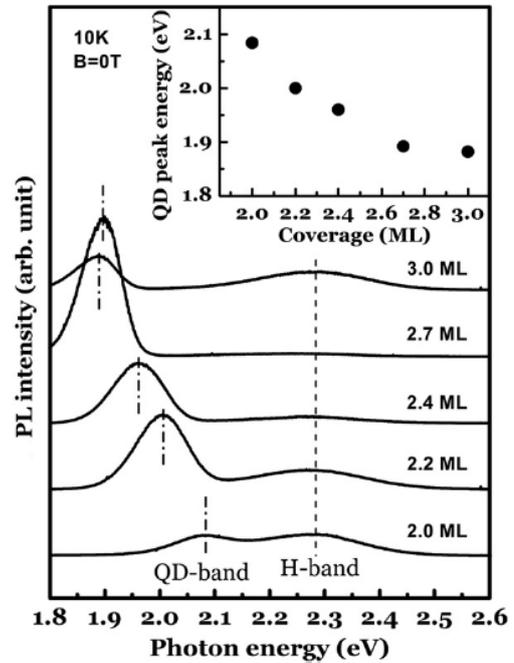


圖4-1: 碲化鋅量子點的低溫光激螢光光譜圖。

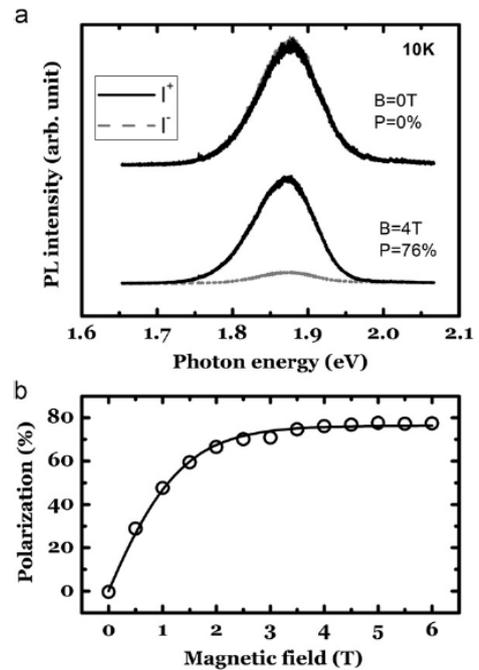


圖4-2: 碲化鋅量子點的低溫(a)極化光激螢光光譜圖與(b)極化率與磁場的關係圖。

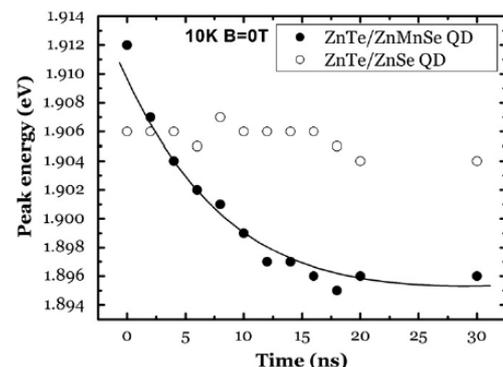


圖4-3: 碲化鋅量子點光激螢光譜峰值訊號隨時間變化的關係圖。

5. 圖案化矽基板異質成長氮化鎵之微觀物理特性研究：

利用陰極螢光光譜分析系統進行半導體材料之缺陷分析。我們與台灣積體電路製造股份有限公司進行建教合作，分析在圖案化矽基板異質成長之新穎材料之微觀物理特性，利用顯微分析技術改善選擇性氮化鎵成長於矽基板所需之溝渠結構設計，研究發現相較於傳統在矽基板上的溝渠結構，經由修正後的溝渠設計可將缺陷密度再降低一個數量級以上，也於其上成功成長出半極性氮化鎵/氮化鎵多層量子井結構。研究結果已發表在 CrystEngComm 14, 4486 (2012)。

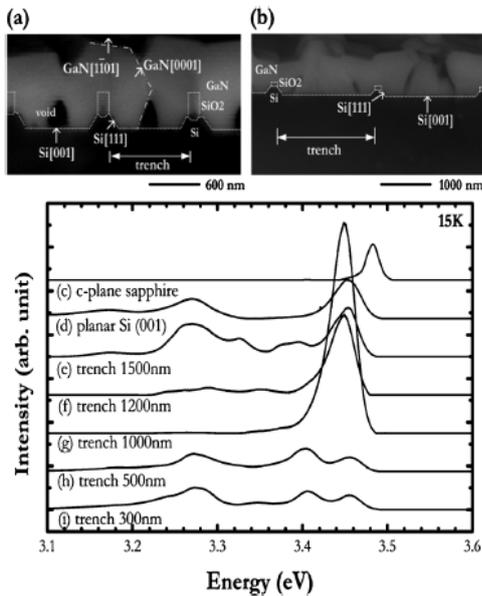


圖5-1: 矽基板溝渠上成長氮化鎵之(a)SEM影像與(b)CL光譜圖。

6. 碲化鋅(ZnSeTe)半導體之變溫載子動力學研究：

本研究利用光激螢光光譜及時間解析光譜探討碲化鋅等電性半導體材料載子隨著溫度變化的情形。我們發現碲化鋅在很寬的溫度範圍所呈現複雜的衰減路徑與拉伸函數完美的吻合。隨著溫度上升，碲化鋅的生命期在 70 K 前會先隨著溫度上升，而在 70 K 之後隨溫度的上升而下降。載子的復合機制與呈現 V 型的碲化鋅的光激螢光峰值相符合。碲化鋅不同的載子復合機制可以歸因於摻雜碲而產生不同的能

帶模型及侷限深度所導致。研究結果已發表在美國應用物理期刊 *Applied Physics Letters* 100, 071912 (2012)。

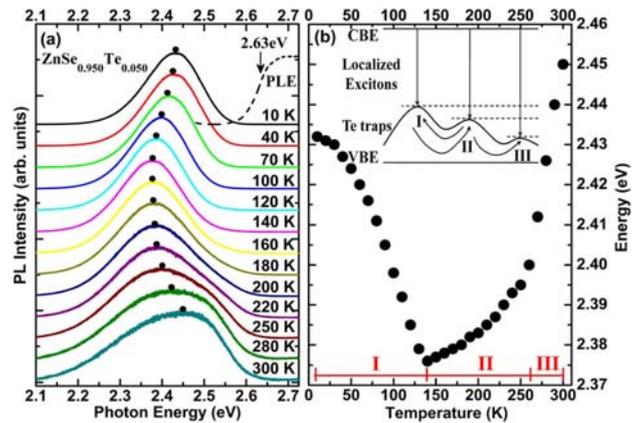


圖6-1: 碲化鋅的變溫光激螢光光譜和峰值能量關係圖。

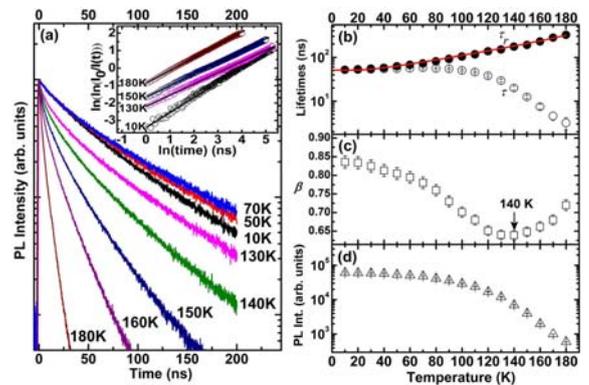


圖6-2: 碲化鋅的變溫時間解析光激螢光光譜。

中文摘要

乙部分:氧化物材料具有多樣之結構特性,可以形成簡單之二元氧化物,亦可形成複雜之多元氧化物,同時包含許多特殊之優良性質,舉凡超導特性、巨磁阻特性、焦電、壓電、介電、半導、導電、磁性、光性等,幾乎包含所有物理性質。氧化物電子目前正蓬勃之發展,為下一個世代之電子元件提供另一種解決方案。

本研究團隊成立初期獲補助建立雷射分子束磊晶,得以快速大幅提升我國學界與業界在氧化物磊晶研發之實力。建立之系統雷射分子束磊晶平台,具有高工作氣壓之 RHEED 來進行臨場薄膜之成長,這樣的系統可以提供氧化物磊晶薄膜技術龐大之資料庫。此一磊晶成長平台之建立,快速的提昇了我國於氧化物磊晶成長之基礎能力,為此我們可以繼續利用此平台研發新穎與新功能之材料。高品質之材料為固態物理研究之基石,此平台建立後,已經為以量測為主之研究群,提供樣品確保其樣品之品質。另外對於成長氧化物磊晶有興趣之研究群,這樣的平台提供共同研發之機會,可以藉由計畫主持人長期之經驗,快速的建立起新製程,以利其他研究群材料之快速開發。

為了延伸此平台之完整性與功能性,本研究團隊在此系統上增加高真空掃描系統,此系統除了可以解決目前成長系統研發速度受限之缺點,亦可提供另一個快速與安全平台,可以讓成長我之高品質磊晶薄膜立即進行特性之量測,此兩部分相輔相成,可以將我國氧化物磊晶之技術更往前邁進一步。

此系統已成為國內成長氧化物薄膜之模範平台,進而厚植本國在此領域研發之能力。此一平台亦提供業界快速取得多功能與高品質之氧化物磊晶,有助於縮短業界開發新製程與元件之研發時間,同時由於各種氧化物搭配亦由此一平台提供,亦提供業界元件製程與整合所遇到困難之解決方案。目前本研究平台之研發能力步入了研發起飛的第二階段,現已成功開發多型態之複雜性氧化物,領域型態橫跨多層膜結構,單層膜結構,複合磊晶奈米結構,奈米晶體,與奈米線等。成果豐碩,為一受世界矚目之材料開發模範平台。

關鍵字: 雷射分子束磊晶、氧化物薄膜、奈米結構、鐵電材料、多鐵壁域、鐵酸鈹、奈米線

Abstract

Part II: Oxide materials are gifted systems, providing a variety of physical properties, including superconducting, ferroelectric, piezoelectric, magnetic, CMR, optical, conducting and et al.... The combinations of these properties provide new solutions of next-generation electron devices.

The goal of this project is to extend the capability of the laser molecule beam epitaxy (MBE) system to fabricate epitaxial oxide heterostructures, super lattices, nanostructures and nanowires. Because it has the advantages of high quality epitaxial growth, fast optimization, and good composition and interface control, it has been a core technology on developing complex oxides for many years. Such a platform will greatly promote the ability of studying oxide electronics in academia and industry. Such a system will help us to build up a database for oxide epitaxial growth and to understand the fundamental physics in behind. Such a platform can be used to develop new functional oxide materials and new functional systems. It can also be used to provide high-quality epitaxial oxide films for research groups to do other detail measurements. It can also be used as a platform for industry to develop new oxide devices. In addition, it will be an efficient approach to integrate research energy in academia and industry.

Now we have built up the Laser-MBE system, and it shows the capability to control the film growth. We have built up a high vacuum scanning probe microscope which will provide us an environment to in-situ characterize the quality of the substrates, and to understand the properties of our new functional oxide epitaxial films. The combination of laser MBE and SPM is a powerful and fast tool to develop the basic understanding of oxide films, which will be useful and helpful to academic research and industry. Such complex platform is going to take off for both high-end researched and the potential applications.

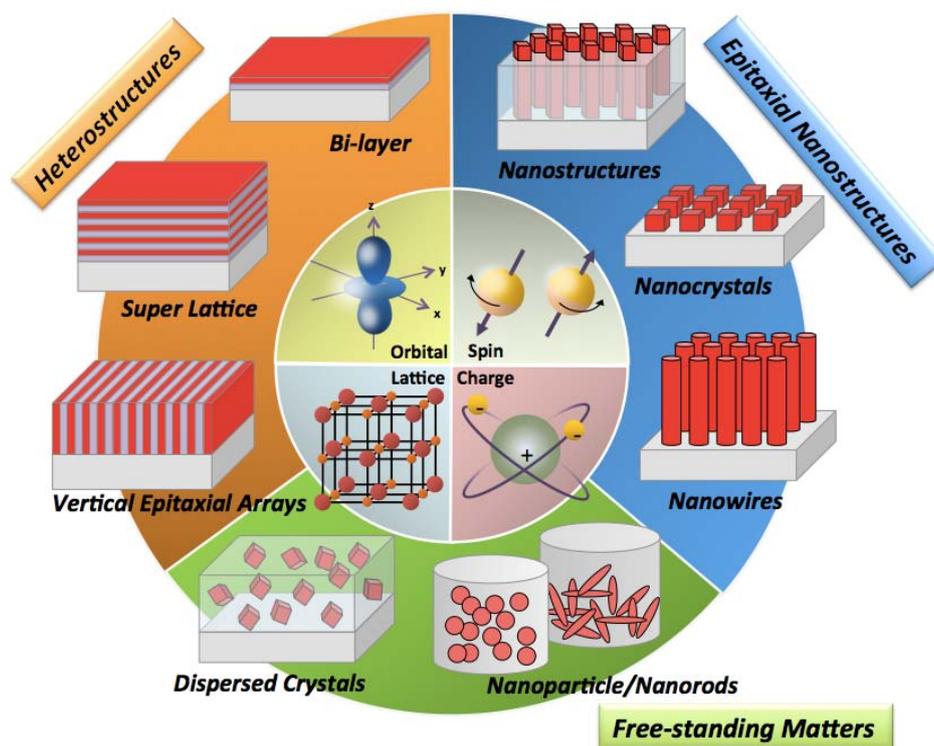
Keywords: laser MBE, epitaxial, complex oxides, superlattice, nanostructures, and transport measurement

前言：

本部分研究計劃主要目標之一為進一步利用國科會多年來補助建立之雷射分子束氧化物磊晶平台之先進材料成長優勢，開發具有多元功能性質之多層薄膜，異質介面與新穎奈米結構。目前此平台持續提供高品質之氧化物磊晶薄膜於國內外超過 50 個研究團體使用，本計劃執行期間，重要成果包含於 Nature Communication 之期刊發表，其他更包含如 Advanced Material, ACS Nano, Physical Review Letters, Applied Physical Letters 等頂級國際期刊之發表，以及兩篇由國際期刊知名編輯直接邀稿之邀請論文。成果豐碩，平台功能已達世界級之水準。本結案報告中，將就本研究團隊之主要研究成果與研究合作成果作為報告論述主軸。

研究目的，方法與成果說明：

複雜性氧化物(Complex oxides)因具有極其豐富之物理特性，如：巨磁阻特性，超導特性，鐵電，焦電，介電，熱電，半導，磁性，光性，磁電耦合等特性，其具有之物理性質包羅萬象，是以在近年來，無論學界或業界都被國內外學者熱烈探討與研究。本研究團隊具有領先國際之複雜性氧化物成長技術，成立至今多著重於單相材料之開發與研究，本年度計畫執行期間，本研究團隊以全新的思考架構設計不同之材料結構模式，期以連結不同材料間的功能特性，並創造獨一無二的耦合特性，新穎結構製程種類包含異質結構，奈米結構，奈米晶體，奈米線，超晶格結構，奈米顆粒，與垂直式磊晶陣列，研發類型橫跨一二三維度，研究成果與發表皆相當豐碩。本研究團隊於計畫執行期間所製作之多元材料結構簡易示意圖如圖一所示：

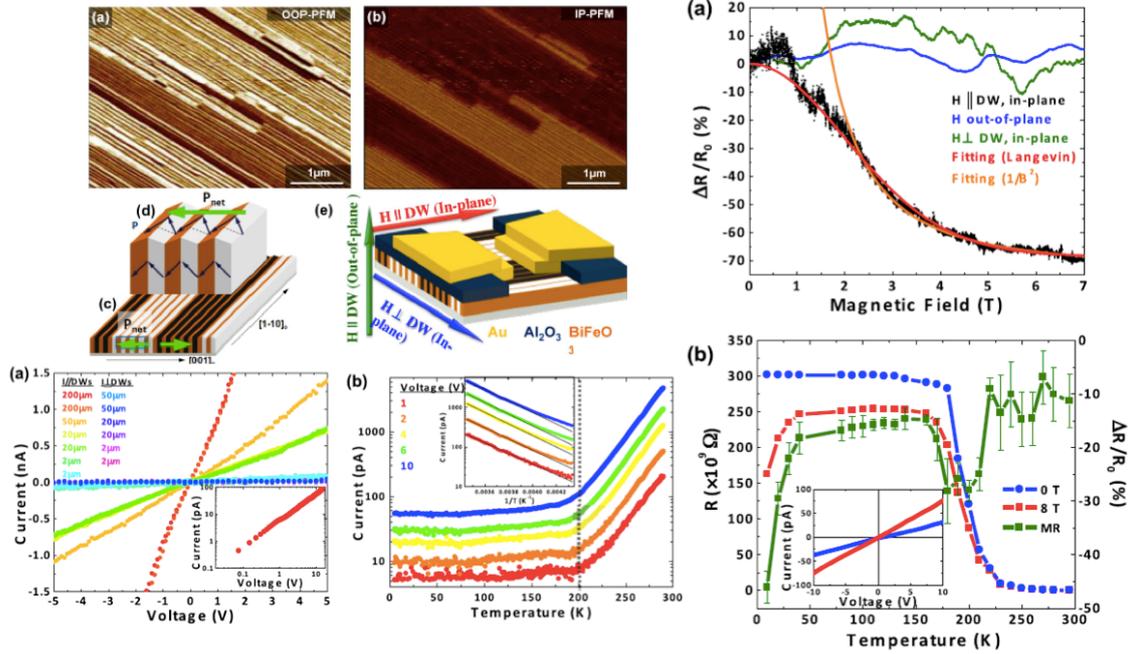


圖一 本研究團隊新穎製程材料結構開發示意圖

在新穎材料成長製程扎下相當基礎之後，本研究團隊已完成已陸續完成幾種關鍵材料之製程優化與先進調控制程，如： BiFeO_3 , ZnO , YBCO , $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$, LaFeO_3 , BaTiO_3 , $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$, SrTiO_3 , LaAlO_3 與相關材料之特殊奈米結構，並以開始提供平台初期參與之研究群高品質之薄膜，以利研究群進行下一步之研究。除此之外，本平台亦開發出一些新型之氧化物材料與奈米結構，將簡述如下，多數成果已發表在國際頂尖期刊，茲就部分成果敘述如下。

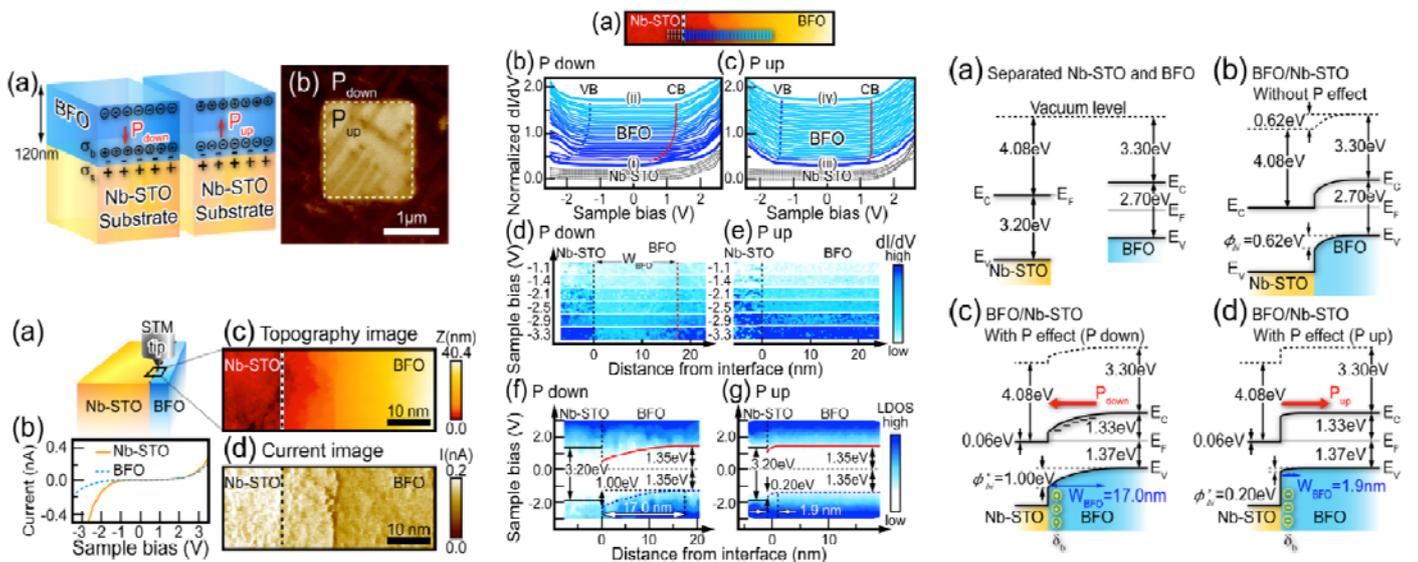
本團隊具有獨步全球之多鐵材料，鐵酸鈹，之成長技術，可將存在於鐵酸鈹中的四種疇壁結構，

71°, 109°, 90° 與 180° 疇壁，調控為單一型態且有序排列之形式。其中，我們發現，鐵酸鈮中之 109° 有序結構，除了具有特殊方向性之磁性之外，亦具有可自由調控之導電性，其中，最驚人的發現為此疇壁結構中，具有約 60% 之磁電阻變化，我們亦利用建構此測量元件之能力，完成世界上第一組疇壁電晶體之開法，本研究成果為下一代電子元件之開發注入一強心針，開啟磁電多元耦合電子元件之先驅，部分成果如圖二所示，本成果發表於 Physical Review Letters [1]。



圖二 鐵酸鈮之 109° 疇壁結構之磁電阻複合元件開發

再者，我們結合了截面式掃描穿隧顯微鏡之技術，XSTM，成功揭露了解鐵酸鈮中的鐵電場對於介面電荷與能帶結構的影響，在此部份研究中，我們得以了解鐵電極化場對於介面電荷分布之調控能力，以及介面能帶之結構，該成果可應用於控制利用調控介面電荷來控制鐵電極化之自發方向，進一步提昇了我們對鐵酸鈮多鐵性質的控制能力，部分成果如圖三所示，該成果目前發表於 Applied Physical Letters [2]。

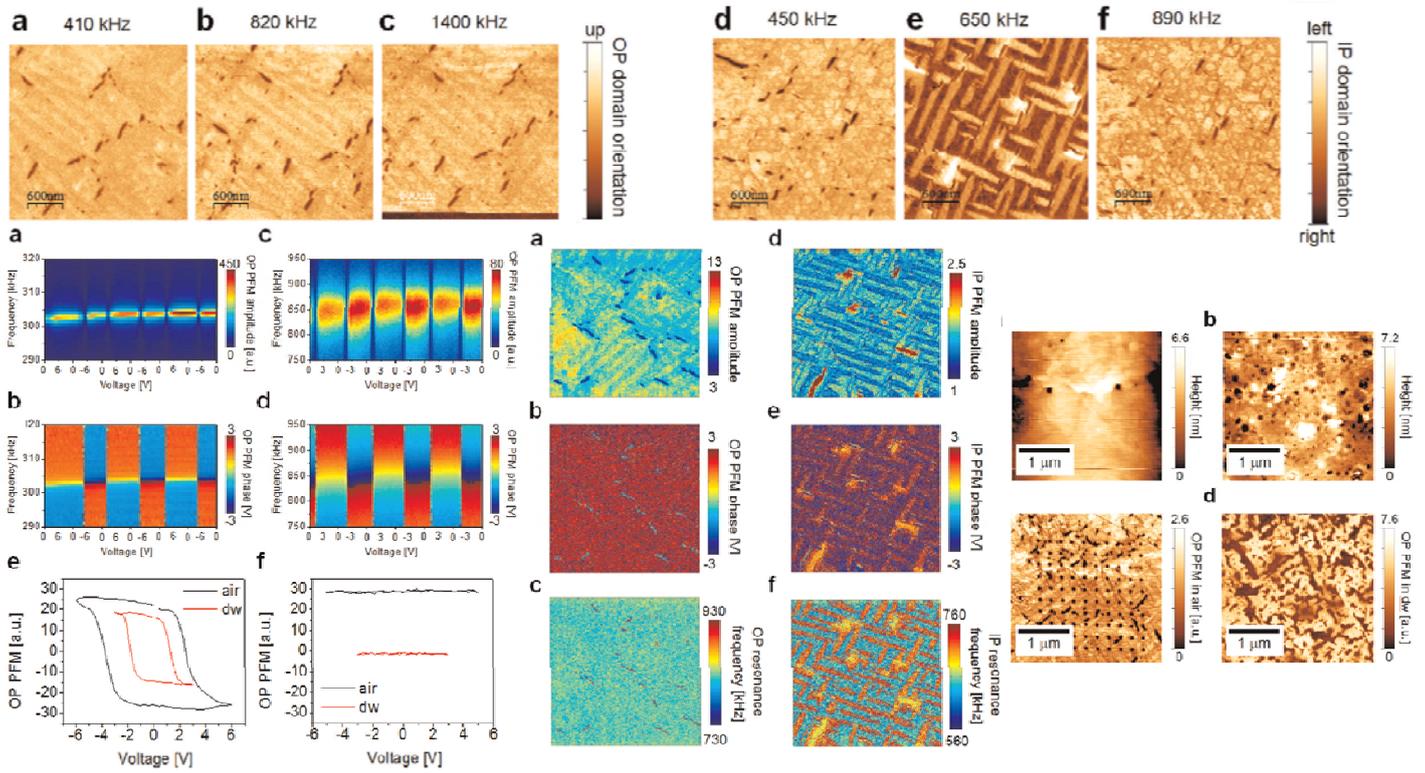


圖三 利用截面穿隧顯微鏡了解介面電荷對於鐵酸鈮自發極化之響應與能帶結構

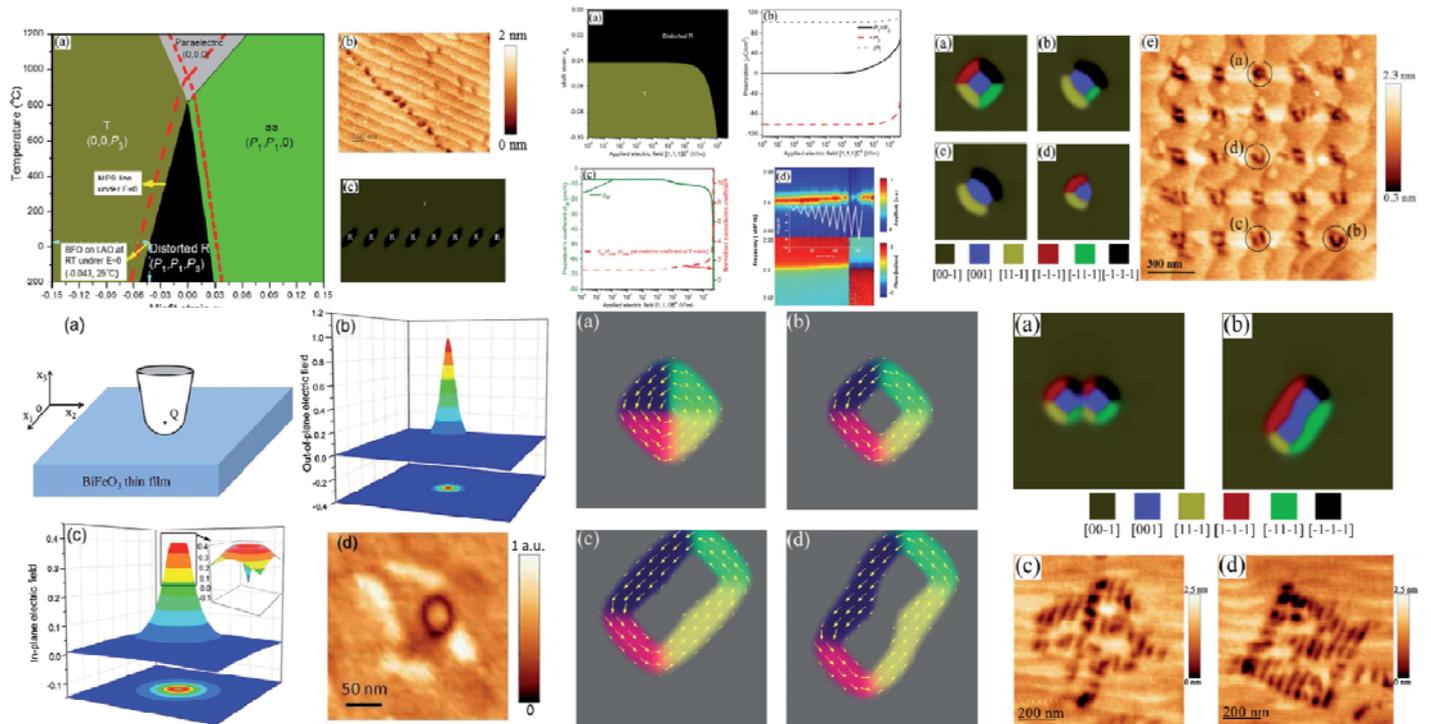
除了調控鐵酸鈮之疇壁結構之外，我們亦結合先進掃描探針系統技術，來了解鐵酸鈮之鐵電疇域的旋轉機制與利用外加電廠進而達成多元的調控之目標，已有多項成果發表 [3, 4]，知名國際期刊，

Journal of Applied Physics, 亦邀請本研究團隊撰寫邀請論文[5]。

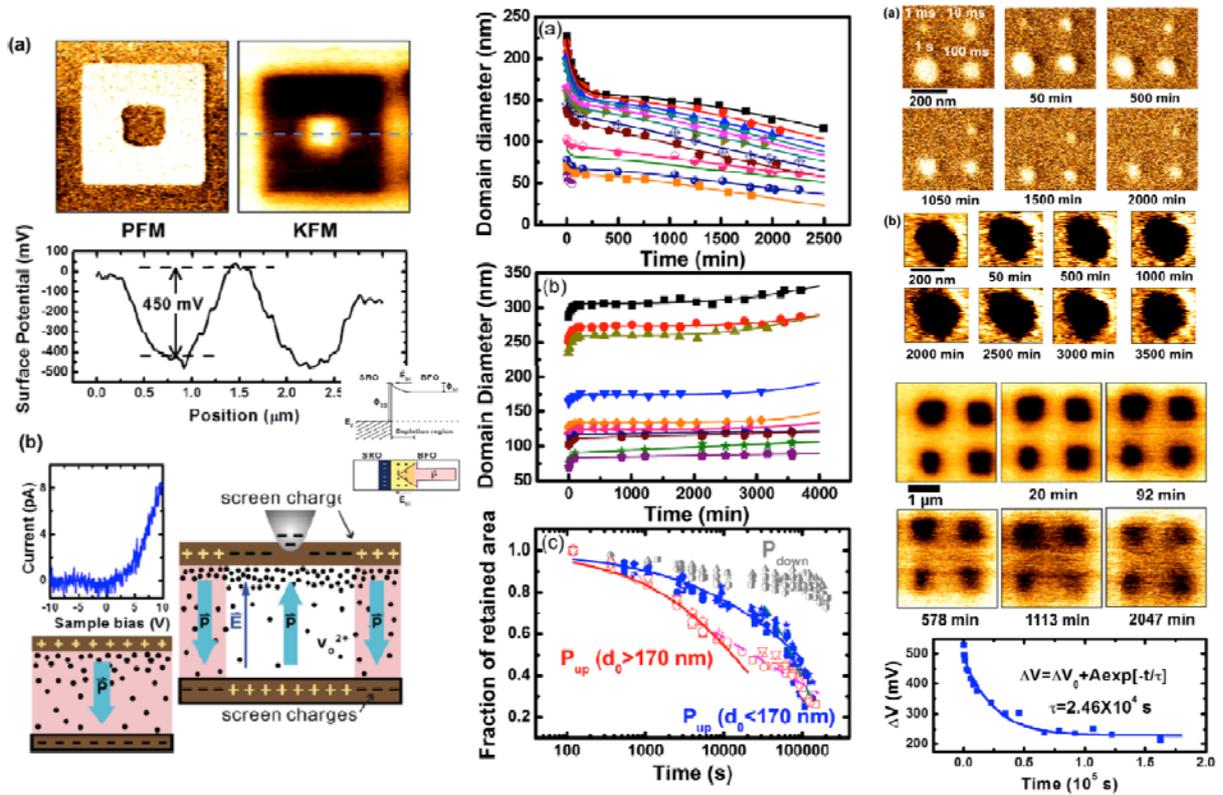
本研究團隊亦成功開發在液體溶液中掃描並調控多鐵材料鐵酸鈹之疇壁特性，利用高頻之電化學方式開於液體中之影像化鐵電疇域之先例，成果目前發表於 ACS Nano [3]。



圖四 利用高頻電化學掃描方式影像化鐵酸鈹之疇壁結構

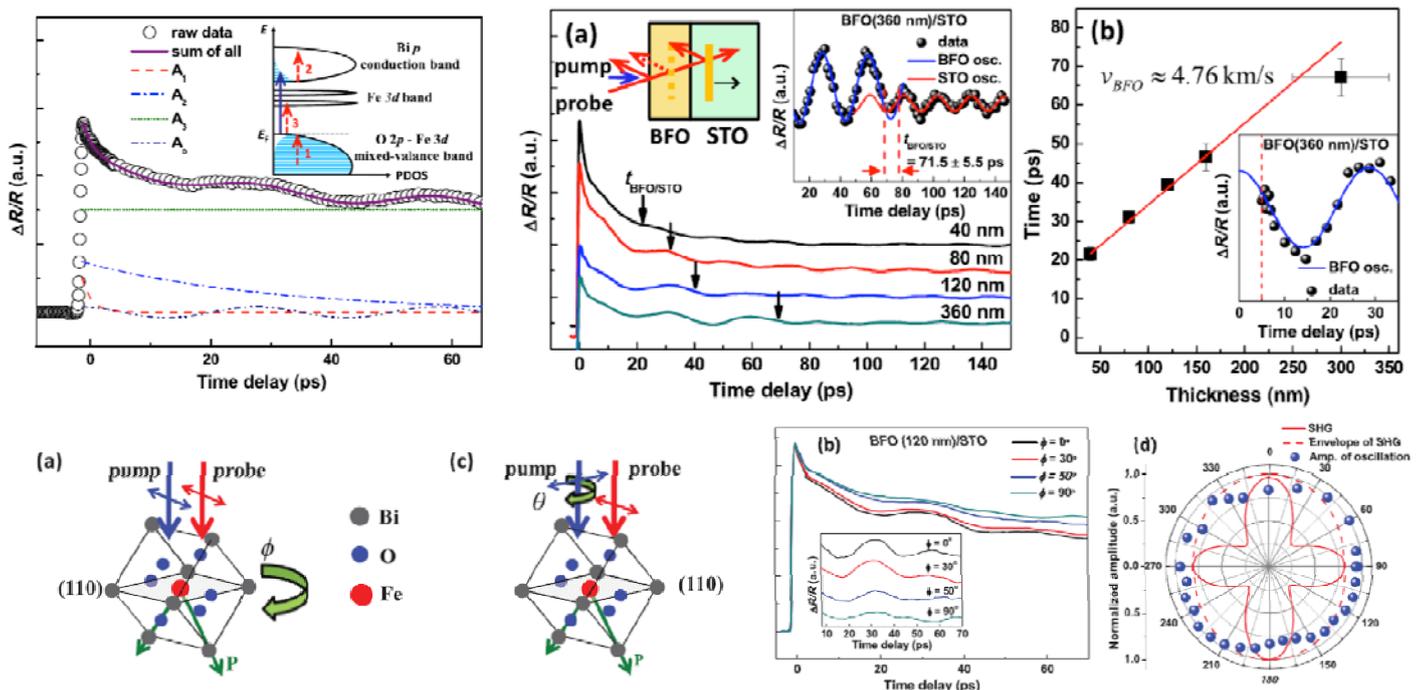


圖五 利用調控鐵酸鈹之疇壁結構進而受應力調控之磁電耦合



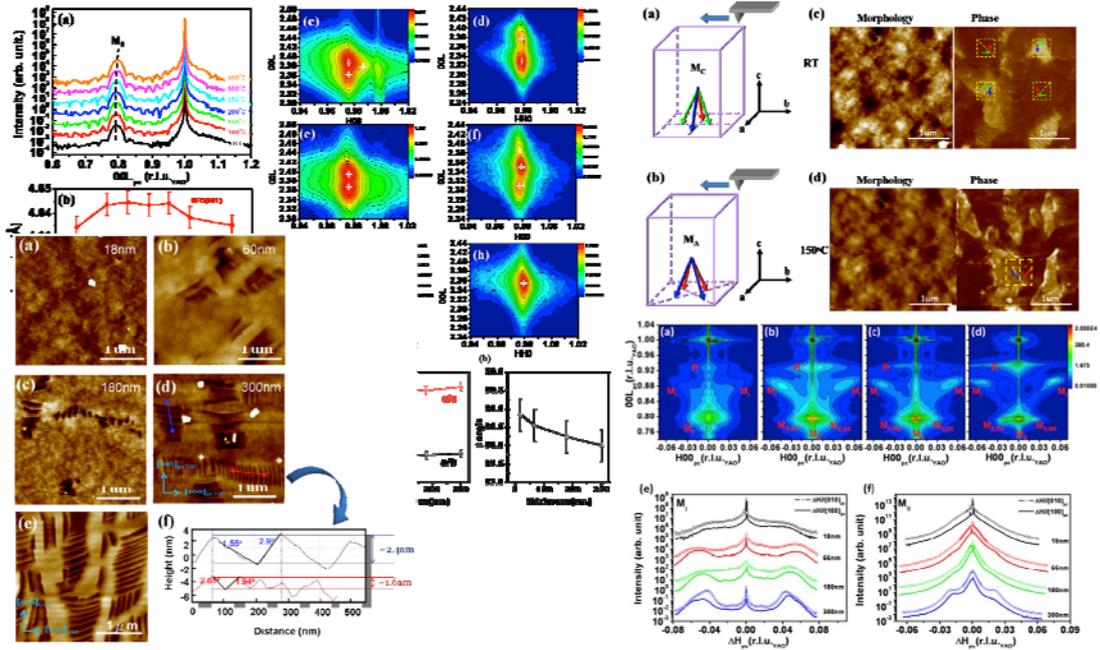
圖六 利用壓電力顯微鏡技術探討表面電荷對鐵電疇壁動力學過程

除了在先進顯微鏡技術上的進展之外，我們亦利用先進光學技術來了解鐵酸鈹之暫態動力學與光致拉伸行為。這是首次在鐵酸鈹之薄膜上利用光學方式觀測到鐵酸鈹之光致拉伸行為。在此研究中，我們結合了 pump and probe 與二倍頻對稱技術，對應出鐵酸鈹之鐵電極化對稱性，再利用飛秒雷射技術分析捕捉起因於光致伸縮所引起的應力脈衝，驗證其對應光學脈衝之週期。並進一步提出光熱於鐵酸鈹中之轉換與其鐵電極化受熱轉變之拉伸模型，部分成果如圖七所示。本項研究成果已發表於 Applied Physical Letters [6]。



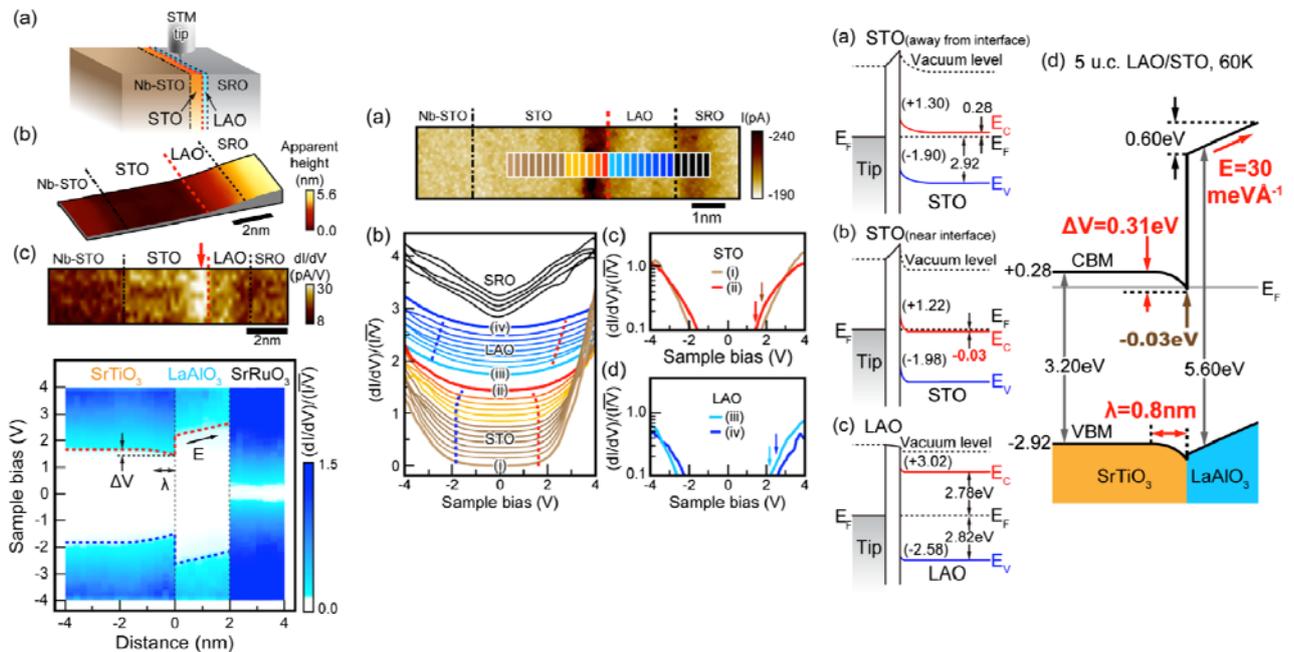
圖七 以先進光學技術驗證分析鐵酸鈹之光致拉伸性質

由於本研究團隊在鐵酸鈮之成長與分析經驗能力獨步全球，是以國際期刊，Journal of Applied Physics 亦由其編輯親自向本研究團隊邀稿，為鐵酸鈮於進兩年來所首次發現的 Tetragonal 相態分析與成長部分撰寫邀請論文 [7]。



圖八 成長於 YAlO₃ 單晶基版上之鐵酸鈮型態相邊界邀請文章內容

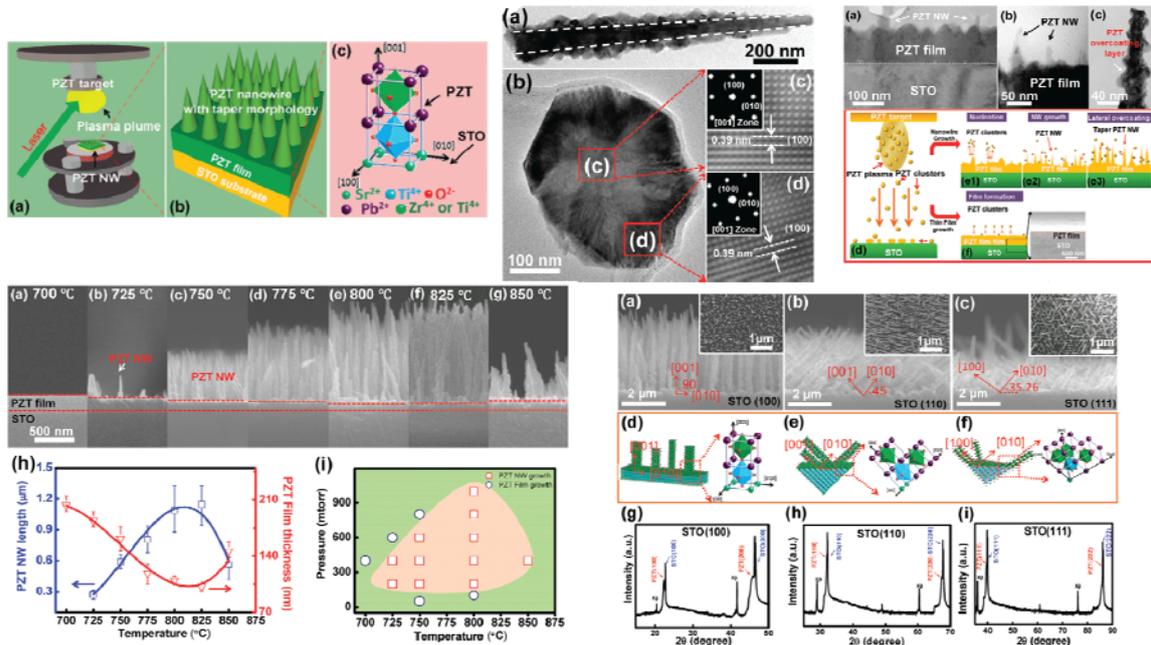
除鐵酸鈮多鐵單相薄膜以外，我們亦建立具有原子階層之成長控制技術，以其製作出雙層 LaAlO₃/SrTiO₃ 薄膜結構，此結構具有二維電子氣特性，於低溫時更具有超導性質，其成因至今未有一清楚之定論，一說為介面之氧空缺之導電行為，二為兩絕緣體在介面的能帶疊合效應。為了進一步了解此二維電子氣之成因，我們利用截面式掃描穿隧顯微鏡對此介面的能帶疊合效應做一直接觀測與能帶分析。此項研究為首次對於此二維導電之介面進行能帶直接觀測描繪，此結果可用以解釋了解此特殊之介面現象，並提供日後設計介面功能性之系統材料時之設計知識。部分成果如圖九所示，成果已發表於 Physical Review Letters [8]。



圖九 以截面式掃描穿隧顯微鏡觀測描繪二維電子氣之能帶結構與疊合

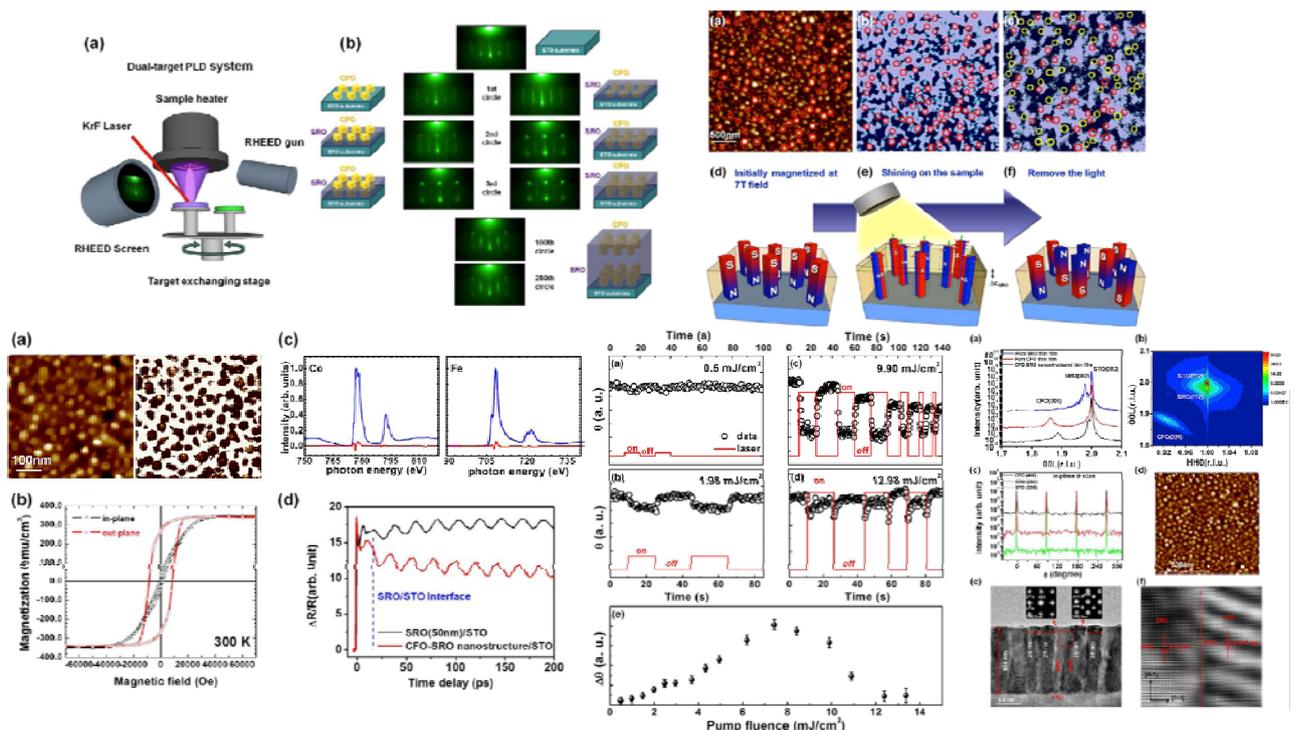
本研究團隊之研究主力之一亦放在如何利用先進雷射分子束氧化物製程，來得到不同型態之功能

性材料。研究成果之一為利用 VLS 機制，利用脈衝雷射製程，進而製作多元的複雜性氧化物奈米線，目前已成功開發出 PZT 奈米線，此研究成果在複雜性氧化物界突破意味重大，因一般合成奈米線之方法僅能合成簡單一元或二元之化合物，本研究團隊利用 VLS 機制與分子束磊晶製程，成功合成四元之複雜性氧化物奈米線，且其壓電性質良好，並可利用製程條件，精確控制奈米線大小與尺寸，為新穎奈米線開發製程投下震撼，此一成果目前已發表於國際期刊，ACS Nano [9]，部分成果如圖十所示。



圖十 以 VLS 機制與分子束磊晶製作 PZT 單晶奈米線

本研究成果橫跨單層膜，多層膜，功能性分析與先進觀測，單晶奈米線之製作，更包含製作新穎奈米磊晶結構。圖十一綜合本研究於本領域之代表作， $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SrRuO}_3$ 異質奈米結構[10]。



圖十一 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SrRuO}_3$ 異質奈米結構開發與其光磁耦合特性

在 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SrRuO}_3$ 異質奈米結構中，在 CoFe_2O_4 本身具有極大的磁伸縮特性，亦即其自身晶格大小會隨著周圍環境之磁場大小而有所反應。而在 SrRuO_3 為一光致拉伸材料，受到高強度光源照射後本身

將有約 2%之晶格大小變化。在磊晶的奈米結構中，由於兩相材料有一對一的特性，為此我們可以透過此奈米結構將光與磁的拉伸特性交互耦合，而在此在 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SrRuO}_3$ 異質奈米結構系統的研究中，我們成功利用照光來達成控制磁性疇域的成果，為複雜性氧化物多元調控性質中，再加入一光的有序參量。相關成果目前已發表在 ACS Nano 期刊上[10]。

總結：

新穎核心設施之計畫概念，在於建立可以提供高品質之材料，以厚植本國在該領域之研發實力。本研究團隊受國科會補助成立至今約四年有餘，期間除建立了分子束氧化物磊晶平台，亦成立了具快速檢測分析能力之掃描探針系統。本材料開發平台之研究中，包含超過二十個國外研究團隊與超過三十個國內研究團隊參與其中，是以我們得以窺見此平台之驚人研發實力與創造能量。更甚有數個國外國家實驗室研究群向計畫總主持人請求信件證明，以保證此平台將會持續提供其高品質之磊晶薄膜，以利該研究群計畫之申請，因此證明目前之磊晶平台已具有國際之水準，可以提供國外研究團隊高品質磊晶薄膜，以厚植本國在氧化物磊晶薄膜之研發能力。此外，本研究團隊亦將平台能力發揮至極致，研發成果與發表橫跨眾多領域，其中包含多層膜結構，單層膜結構，複合磊晶奈米結構，奈米晶體，奈米線與超晶格結構。執行本計劃年間，已發表約十數篇頂級期刊，重要成果包含於 Nature Communication 之期刊發表，其他更包含如 Advanced Material, ACS Nano, Physical Review Letters, Applied Physical Letters 等頂級國際期刊之發表，以及兩篇由國際期刊知名編輯直接邀稿之邀請論文。成果豐碩，平台功能已達世界級之水準。

參考資料：

1. Q. He, C. H. Yeh, J. C. Yang, G. Singh-Bhalla, C. W. Laing, P. W. Chiu, G. Catalan, L. W. Martin, Y. H. Chu, J. F. Scott, and R. Ramesh, "Magnetotransport at domain walls in BiFeO_3 ", *Phys. Rev. Lett.* **108**, 067203 (2012).
2. B. C. Huang, Y. T. Chen, Y. P. Chiu, Y. C. Huang, J. C. Yang, Y. C. Chen, and Y. H. Chu, "Direct observation of ferroelectric polarization-modulated band bending at oxide interfaces", *Appl. Phys. Lett.* **100**, 122903 (2012).
3. N. Balke, S. Jesse, Y. H. Chu, and S. V. Kalinin, "High frequency electromechanical imaging of ferroelectrics in a liquid environment", *ACS Nano* **6**, 5559 (2012).
4. Y. C. Chen, Q. He, F. N. Chu, Y. C. Huang, J. W. Chen, W. I. Liang, R. K. Vasudevan, V. Nagarajan, E. Arenholz, S. V. Kalinin, and Y. H. Chu, "Electrical control of multiferroic ordering in mixed-phase BiFeO_3 films", *Adv. Mater.* **24**, 3070-3075 (2012).
5. Y. C. Chen, C. H. Ko, Y. C. Huang, J. C. Yang, and Y. H. Chu, "Domain relaxation dynamics in epitaxial BiFeO_3 films: Role of surface charges", *J. Appl. Phys.* **111**, 052017 (2012).
6. L. Y. Chen, J. C. Yang, C. W. Luo, C. W. Liang, K. H. Wu, J. Y. Lin, T. M. Uen, J. Y. Juang, Y. H. Chu, and T. Kobayashi, "Ultrafast photoinduced mechanical strain in epitaxial BiFeO_3 thin films", *Appl. Phys. Lett.* **101**, 041902 (2012).
7. H. J. Liu, H. J. Chen, W. I. Liang, C. W. Liang, H. Y. Lee, S. J. Lin, and Y. H. Chu, "Structure evolution of highly compressed BiFeO_3 epitaxial thin films on YAlO_3 ", *J. Appl. Phys.* **111**, 052002 (2012).
8. B. C. Huang, Y. P. Chiu, P. C. Huang, W. C. Wang, V. T. Tra, J. C. Yang, Q. He, J. Y. Lin, C. S. Chang, and Y. H. Chu, "Mapping band alignment across complex oxide heterointerfaces", *Phys.*

Rev. Lett. **109**, 246807 (2012).

9. Y. Z. Chen, T. H. Liu, C. Y. Chen, C. H. Liu, S. Y. Chen, W. W. Wu, Z. L. Wang, J. H. He, Y. H. Chu, and Y. L. Chueh, “Taper PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O₃ nanowire arrays: From growth by pulsed laser deposition to piezopotential measurements” , *ACS Nano* **6**, 2826 (2012).
10. H. J. Liu, L. Y. Chen, Q. He, C. W. Liang, Y. Z. Chen, Y. S. Chien, Y. H. Hsieh, S. J. Lin, E. Arenholz, C. W. Luo, Y. L. Chueh, Y. C. Chen, and Y. H. Chu, “Epitaxial Photostriction-Magnetostriction Coupled Self-Assembled Nanostructure” , *ACS Nano* **6**, 6592 (2012).

國科會補助專題研究計畫項下赴國外(或大陸地區)移地研究心得報告

日期:101年7月15日

| | | | |
|--------|----------------------------------|---------|--------------|
| 計畫編號 | NSC —211M —M — 009 —003 — | | |
| 計畫名稱 | 尖端晶體材料製備與分析核心設施計畫—子計畫三:北區薄膜磊晶與分析 | | |
| 出國人員姓名 | 朱英豪 | 服務機構及職稱 | 交通大學材料系 助理教授 |
| 出國時間 | 101年6月25日 至 101年6月29日 | 出國地點 | 日本東京 |

一、國外(大陸)研究過程

近年來在國科會經費的支持下，大力推展尖端晶體材料之製備能力。本人所負責之氧化物磊晶薄膜成長，發展快速，成果豐碩。因此受到日本東京大學 Prof. Y. Tokura 的邀請到東京進行訪問。06/25 起個大早自行開車前往機場，然後搭長榮航空飛機前往日本東京，約下午一點到達東京機場。接著利用東京的地鐵系統前往東京大學，日方的接待人員為博士後研究員于浦，也是我以前在 UC Berkeley 所帶過的學生。到達東大已經下午三點。接著禮貌性的前往 Prof. Tokura 的辦公室進行短暫的交談，內容包含目前雙方研究主題之方向，以及接下來行程之安排。與 Prof. Tokura 見面完後，就與日方接待人員共進晚餐，晚餐完畢就回日方接待人員所幫忙代訂之住宿地點休息與準備接下來的訪問行程。

06/26 主要為實驗室參觀行程，早上主要參觀了 Prof. Y. Tokura 實驗室，在東京大學的實驗室主要以學生為主，設備相當齊全。東京大學的學生介紹了幾個目前他們實驗室的主要方向，該實驗室目前還是新穎氧化物單晶物性為主。中午用餐結束後，與于浦碰面，雙方有些合作的研究成果需要討論與撰寫論文，因此下午都跟于浦博士處理這些事務。

06/27 由於 Prof. Tokura 還有一部分的設備與研究人員在理化研究所，所以他的 group meeting 一般在理化研究所進行，東大的學生、教授與理化研究所的研究人員都會一同出席，約 60 人，因此 Prof. Tokura 邀請我在中午左右於其 group meeting 進行一個專題演講，演講內容著重於本團隊在複雜氧化物界面的研究進展，分別介紹了 STO/LAO, LSMO/BFO, YBCO/LCMO 與 tubular oxide interface 的進展，他們對於本研究團隊對於材料的控制，物續物性的量測，以及模型的解釋，都覺得相當精采，同時之間也希望我們往後的規劃以及實驗室最終目標。演講結束跟東大的教授群一起用餐，雙方對於目前日本與台灣研究的發展與經費都進行了詳細的交流，收穫很大。用餐結束後，便安排實驗室參觀行程，理化研究所的設備相較於東京大學更為齊全，研究人員陣容更為龐大，比本人實驗室規模大了好幾倍，相當可觀。參觀結束後，即回到東京並參觀 Prof. Kawasaki 的實驗室，他是日本團隊內專注於薄膜成長的，與本團隊研究內容接近，日方介紹了其目前最新進展，結束後我就回住宿地方準備明天的另一場演講內容。

06/28 早上參觀 Prof. Takagi 的實驗室，然後受邀在其理化研究所的實驗室進行一場專題演講，所以又搭地鐵系統前往理化研究所，演講內容著重於複雜氧化物電域之研究。內容與其實驗室目前發展的主力方向差距較大，雖然反應熱烈，但是所問的問題都相當簡單。演講結束後與 Prof. Takagi 一起用餐，並討論未來合作的可能性。目前複雜氧化物有一支主流在 5d 的系統，Prof. Takagi 專研此領域甚久，因此本研究團體希望可以與其有更進一步的交流，包含人員互訪，都達成初步的共識。用餐完後遇到來自台大物理系的陳智泓教授，雙方進行交談，了解彼此此行的目的，結束後，我就轉往東京大學繼續參觀實驗室。晚餐用完後在住宿地方整理行李準備回台灣。

06/29 今天並沒有訪問行程，早上起來之後分別拜訪了幾個日本教授並道別，希望將來還有機會再來東京交流，然後便搭地鐵系統前往東京成田機場，搭機返回台灣。

二、研究成果

由本人所建立的磊晶成長平台，經由國內外團隊的合作，進展快速，成果豐碩。Prof. Y. Tokura 的實驗室與 Prof. H. Takagi 的實驗室都是在複雜氧化物領先的國際團隊，其實驗室的規模與設備的數量，比本人與本計劃總主持人台大周方正的設備加總都還要多很多，人員的規模更是我們的好幾倍。關鍵在於其研究除了東京大學的支持之外，多數高階人力是由等同於國家實驗室的理化研究所支持的，所以結合了大學與國家實驗室的資源，所以規模才有辦法這麼龐大。經由這次的交流，我想我們這個平台的結果，給東京大學方面很深的印象，主要在於我們的構想簡單與新穎，我們主要強調在材料的突破與某些特殊技術的結合，形成很強的獨特性，對方都很肯定本平台在國際上一定會扮演相當重要的火車頭角色。不過他們也覺得我們在接下來的發展上，規劃上一定要更前瞻一點，除了題目的挑選，還要有大量經費與研究人員的圖入，不然到時不容易突破現在有規模，更不容易有突破性的結果產生。

三、建議

在幾個重大計畫的推展上，與國際交流是很重要的一環，所以建議應該要有相當的經費持續支持這樣的活動，訪問的組不需要很多，只要是同行上最頂尖的團隊，就會得到推展成果上的重要進展。

四、其他

無

國科會補助專題研究計畫項下出席國際學術會議心得報告

日期：100年04月26日

| | | | |
|--------|---|---------|--------------------------------------|
| 計畫編號 | NSC 100-2119-M-009-003- | | |
| 計畫名稱 | 尖端晶體材料製備與分析核心設施計畫-子計畫三:北區薄膜磊晶與分析 | | |
| 出國人員姓名 | 朱英豪 | 服務機構及職稱 | 國立交通大學材料系 助理教授 |
| 會議時間 | 101年04月09日至 101年04月13日 | 會議地點 | 美國舊金山 Moscone West Convention Center |
| 會議名稱 | (中文)2012 材料研究學會春季會議 (英文) 2012 MRS Spring Meeting & Exhibit | | |
| 發表論文題目 | (中文)自組裝之光致伸縮-磁致伸縮之磊晶異質奈米結構 (英文) Epitaxial Photostriction-Magnetostriction Self-Assembled Nanostructures | | |

一、參加會議經過

本次材料學會春季會議依舊選在美國舊金山舉行，整個會議為期五天，會議主題大致可分為五個方向，分別為“ELECTRONICS AND PHOTONICS”、“MATERIALS SCIENCE AND MATERIALS CHEMISTRY FOR ENERGY”、“NANOSTRUCTURED MATERIALS AND DEVICES”、“BIOLOGICAL, BIOMEDICAL, AND BIO-INSPIRED MATERIALS”與“GENERAL MATERIALS SCIENCE”，皆為目前材料學界中最受矚目的研究方向，而此五個主題中又可再細分成 55 個 symposia，約有近千名來自各國受邀學者的演講與 6000 名以上的與會者，可見此會議非常受到國際上各界的重視及肯定。

而此次會議裡，本實驗室也很榮幸的得到發表自己最新研究成果的機會，得以在

與本實驗室研究領域相關的 Symposia HH 與各界學者進行交流。本實驗室此次共有三個口頭發表及兩個海報發表，除了本實驗室博士班學生楊展其與梁文怡各負責了一場口頭發表外，我也於 4/11 9:00 P.M. 在 Moscone West Convention Center Room 3001 進行了一場口頭發表，題目為“**Epitaxial Photostriction-Magnetostriction Self-Assembled Nanostructures**”。此研究的概念較為新穎，主要是想要在奈米結構複合材中，發現另一種有別於以往磁電耦合效應(Magnetoelectric Coupling Effect)的交互作用機制，即光磁耦合效應(Photo-magnetic Coupling Effect)，其係利用超快雷射光來改變母材的結構，進而帶動子材奈米結構材料的磁性反應。此報告完後引起在座非常大的響應，不僅非常多人對此新概念持高度興趣並且有許多相關實驗細節的提問，如超快雷射如何引起母材結構的變化，及子材磁性奈米柱對雷射光功率的反應程度等，會後更有許多學術單位的佼佼者如日本大學的 Nobuyuki 教授，或柏克萊大學的 Ramamoorthy Ramesh 教授更前來討論及尋求合作的可能，代表此研究成果極度受到在座學者正面的肯定。

除了自己的研究領域外，我也積極的參與不同領域的議程，期望拓展本實驗室的研究視野，並激盪出嶄新的想法。例如在能源方面的領域上，令我印象深刻的是東京大學的 Mikk 教授利用高結晶性的 Rh-doped SrTiO₃ 薄膜作為光觸媒水解的材料，其電化學的反應優於其粉末形式數十倍以上，而本實驗室正好擅長於成長高磊晶性之薄膜進而成長出特殊之奈米結構，不禁令人聯想，若我們將此材料的製作成奈米結構以增進其反應面積，或者搭配其他物性之材料，是否能做成更高效率甚至是可操控之太陽能採集技術呢？此外這會議的另一大重點主題為生醫材料領域，雖然此領域與本實驗室的研究內容截然不同，但考慮到未來的趨勢，除了能源外，生物醫學是另一個快速

發展的學門，因此我仍選擇聽了幾場演講，嘗試從其中了解本實驗室在此領域上可能的發展。其中，達特茅斯學院的 Ian Baker 教授使用磁性的氧化鐵奈米顆粒，在其上覆蓋一層 cetyl trimethyl ammonium bromide 的胺基酸，可用來偵測或攜帶藥物以治療人體內的腫瘤。而本實驗室近年來也嘗試利用 PLD 製程製作各式奈米顆粒，或許這也可能是我們朝此生醫領域發展的契機。

此外，此會議的另一項重點便是來自全球的百餘家的設備製造商以及供應商之參展，包含各種製程系統如 MOCVD, ALD 等、零件商，各種知名品牌檢驗設備(TEM, AFM, STM)與材料模擬及分析軟體等。在此會議上，他們無不展示出自己最先進之技術，不僅展現出本身的研發能力，更能讓我們這些學者尋找更方便及更快速完成實驗的研究工具。

最後於 4/13 完成此次會議，並於 4/14 啟程，於 4/15 回國。



舊金山 Moscone West Convention Center 的內部概觀(左)和與會學生梁文怡的留影(右)

二、與會心得

MRS 是一個規模非常大且完善的國際研討會，其與會的講者及題目更是精挑細選，會議中討論聲此起彼落，可見此研討會內對學術研究的重視程度不同於一般，很多新的想法以及技術可能就從這數千人的學術交流中被激發出來。此外，此會議對於

學術研究與應用面的結合亦非常重視，常可見到一些廠商的研發部門發表未來即將可能現世的技術與研究，或產學研究的成果。觀之目前國內，學術環境似乎不夠開放，與產業的連結也稍嫌薄弱，而且國內的研究環境常容易走進死胡同，一者是研究的方向無法有效的修正，再者是容易畫地自限，導致最後的成果常流於形式而無法有效被應用，隱然是國內學術環境的隱憂。而這類會議常可看到許多國外的實驗室如何做到一個先進的研究並尋求各界的合作，最後得到可應用的價值。因此這些都是值得我們國內借鏡的地方，學習別人的長處與開拓我們的視野便是參與此會議最大的益處。

三、考察參觀活動

在會議的最後一天(4/13)下午，我利用了一些空檔，帶一起來的學生們去遊覽我在柏克萊大學當博士後時的實驗室(Prof. Ramesh's group)，讓學生們體驗一下國外的學術研究環境是多麼熱衷於討論與激盪想法。隨後，帶他們去拜訪幾個在我當博士後時一起打拼過的年輕學者，如現在在勞倫斯柏克萊國家實驗室之 Advanced Light Source 同步輻射設施裡工作的 E. Arenholz 博士與 Q. He 博士，還有同樣在勞倫斯柏克萊國家實驗室 National Center for Electron Microscopy 裡的 Haimei Zheng 博士，一起聊聊未來可能發展的合作契機，並請他們幫我們介紹整個國家實驗室的環境，同時也聊看看將來是否有機會幫忙或激勵學生們來此進修。



帶學生參觀柏克萊大學材料系(左)與勞倫斯柏克萊國家實驗室 ALS(右)

四、建議

一個國家的競爭力常取決於此國的研發能力，創意旺盛的國家自然而然容易國力強盛，而源源不絕的創意來源便是提供良好的學術與教育環境。以往國內的教育環境稍嫌死板，容易限制住學生的思考方向，因此我常鼓勵國內的學生或其他同業後進積極參與此類盛會，多聽取他人的研究長處與進行口頭演說，一方面可以增廣見聞，另一方面也可進行腦力激盪，再來也可積極尋找國際交流，提高台灣的學術研究地位，與世界接軌。當然，要做到這樣的地步，教育經費補助勢必無法負擔國內眾多研究實驗室的需求。所以學術資源的分配就如今就顯得非常重要了，有關當局應當慎審有未來前瞻性及發展性的計畫，而不是將資源過分集中，同時積極提供此類交流機會給國內有意願的學生或年輕學者，這些補助都將成為一種投資來茁壯國內未來在國際上的學術地位。

五、攜回資料名稱及內容

1. 會議議程資料一份：內容包含各篇論文的發表時間地點與各日活動。
2. 其他可能合作之學者名片及廠商名片

Electrically enhanced strong magnetization in highly strained BiFeO₃ films

J. C. Yang^{1*}, Q. He^{2,3*}, C. W. Liang^{1,3}, C. Y. Kuo⁴, H. J. Liu⁵, H. C. Ding⁶, C. G. Duan⁶, Z. Hu⁷,
H. J. Lin⁴, C. T. Chen⁴, L. H. Tjeng⁷, E. Arenholz²,
R. Ramesh^{2,8}, and **Y. H. Chu¹**

1. *Department of Materials Science and Engineering, National Chiao Tung University, Hsinchu 30010, Taiwan*
2. *Advanced Light Source, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, California 94720, USA*
3. *Department of Physics, University of California, Berkeley, California 94720, USA*
4. *National Synchrotron Radiation Research Center, Hsinchu 30076, Taiwan*
5. *Department of Materials Science and Engineering, National Tsing Hua University, Hsinchu 30013, Taiwan*
6. *Key Laboratory of Polar Materials and Devices, Ministry of Education, East China Normal University, Shanghai 200062, China*
7. *Max-Planck Institute for Chemical Physics of Solids, Nöthnitzer Straße 40, 01187 Dresden, Germany*
8. *Department of Materials Science and Engineering, University of California, Berkeley, California 94720, USA*

Multiferroics combining multiple order parameters, offer an exciting way of coupling phenomena such as electronic and magnetic orders and have been one of the central focuses in the research of complex oxides. BiFeO₃ (BFO), which is a proper ferroelectrics exhibiting both high ferroelectric and antiferromagnetic transition temperatures ($T_C \sim 1103\text{K}$, $T_N \sim 643\text{K}$). Attentions on BFO is considerably increasing because its high order temperatures and strong coupling between ferroelectricity make it possible to control magnetism by electric field, a quality that is vital to future spintronic circuits.

In this study, strong magnetization in uniformly strained BFO thin films is demonstrated. This is achieved by 1) a highly distorted rhombohedral phase to suppress the antiferromagnetic Neel temperature and consequently reduce the strength of super-exchange interaction, and 2) an external electric field applied to rotate the ferroelectric axis, which is shown to enhance DM interaction based on the DFT calculation. Firstly, the highly strained BFO is grown on NdGaO₃ single crystal substrate via pulsed laser deposition. Piezoelectric force microscopy (PFM) has been used to characterize the ferroelectric domain structures of the highly strained BFO thin films, which also acted as the media to provide the external electrical fields. X-ray adsorption spectroscopy (XAS) has been used to investigate the antiferromagnetic properties of the samples; the antiferromagnetic and ferromagnetic states of highly strained BFO films were further studied at the Fe L-edge using spatially resolved photoemission electron microscopy (PEEM) based on X-ray linear dichroism (XLD) and circular dichroism (XMCD). The enhanced ferromagnetism and strongly coupled behaviors have been observed by photoemission electron microscopy. A strong magnetization is induced in the poled areas, which is once again confirmed by the theoretical density-functional theory (DFT) calculations. Our results have paved a new pathway, which contributes largely to the development of room-temperature single-phase multiferroics.

國科會補助專題研究計畫項下出席國際學術會議心得報告

日期：101 年 6 月 25 日

| | | | |
|--------|--|---------|---------------------|
| 計畫編號 | NSC 100-2119-M-009-003- | | |
| 計畫名稱 | 尖端晶體材料製備與分析核心設施計畫-子計畫三:北區薄膜磊晶與分析 | | |
| 出國人員姓名 | 楊展其 | 服務機構及職稱 | 國立交通大學材料科學與工程學系 博士生 |
| 會議時間 | 101 年 6 月 18 日 至 101 年 6 月 21 日 | 會議地點 | 香港-理工大學 |
| 會議名稱 | (中文)2012 功能性氧化物材料國際綜合研討會 (英文)2012 International Symposium on Integrated Functionalities | | |
| 發表論文題目 | (中文)多鐵材料鐵酸鈹九十度疇壁電力傳輸研究 (英文) Electronic Transport on 90 Degree Domain Walls in Multiferroic BiFeO ₃ | | |

一、參加會議經過

會議第一天，龐大的會場中湧入了滿滿的人潮，會議中有著許多物理界，材料界與化學界的以及應用材料業界的大師級人物。會議第一天早上十一點完成註冊後，在會場有專業的各領域研究重點介紹與討論，學生選取了壓電力顯微鏡研究組參與。

第二天，學生先於大講堂聆聽由 Prof. R. Ruoff 的專題重點 plenary talk，所帶來的演講題目為 Graphene based and graphene derived materials and their properties. 重點深入淺出，為一場極棒的專題演講。再來便於各大 Session 中聽取來自世界各地之傑出教授，博士後，博士生之論文發表與討論，學生亦參加由材料大師 Prof. Yu Yang 所主持的多鐵材料之課程教學與討論會，會議中 Prof. Z. Kutnjak 由簡入深，由磁電耦合多鐵材料的演進，講述至其對於科學與工業應用之重要性，並於討論會其中提及許多代表性的材料與其性質，某些材料也為學生於學校研究所之主要研究材料之一，會議中學生亦提出問題，期以得到學術界專家的看法與解釋說明，令人受教甚深。

此外，學生於第二天下午五點發表論文演說，演說題目為 Electronic Transport on 90 Degree Domain Walls

in Multiferroic BiFeO₃ 演說過程順利，並成功獲得台下專家的共鳴與討論。

第三天早上則由學生的指導教授，朱英豪老師，擔任大會的專題演講 plenary speaker，朱老師帶來 Electric-field induced magnetization reversal in a ferromagnet-multiferroic heterostructures 的專題演說。演說的內容除了分享他在先進功能性材料系統的開發與設計理念外，更與國際各大領域的專家分享尚未公開的第一手研究資訊與成果，引起場下的陣陣驚嘆與掌聲，演講後更有各大領域大師的討論與經驗分享，受得學生受益匪淺。第三天包涵邀請演講與論文發表在內，約有五十次之講座，為此過程中學生僅挑出同領域中代表性之演說與發表參加，有問題的地方學生會加以提出並尋求專家之意見，第三天會議結束於約下午五點半，獲益良多。

會議第四天，學生再次挑戰最新學術與工業界研究都相當熱門之 Leed-free ferroelctrics 議題參加，過程中學生聽取了三個邀請演講與約十個發表演講，獲益極多，也因此學生在會議中得到一些結合 ferroelctrics 與學生現今研究之議題之想法，並與同樣參與本次會議的指導老師討論，獲得指導老師相當正面之評價。

二、與會心得

此次會議為學生第一次到香港參與世界級頂級會議，會議中，除了聽取世界各大材料領域的專家演說以外，也聽取世界各地的教授，博士後與博士的發表演說，除了學習到各種不同的演說技巧與方法，更跨領域地學到不同領域的專業知識，為學生的研究生涯注入活血。

此外，會議期間亦認識了許多相關領域之研究夥伴，有來自於新加坡南洋理工，新加坡大學，香港大學，香港理工學院，加州大學洛杉磯分校與北京清大等學生與教授群，在文化背景接近但又不同的異地得以認識志同道合的夥伴為學生帶入了不小的鼓舞成分。

再者，此次國際會議參與人數甚多，約有數千人與會，會議期間與會議規劃相當完善，大會提供之服務也先當充足，為一國際會議舉辦之典範希望未來學生還有機會參與類似之大型會議活動。

三、考察參觀活動(無是項活動者略)

在本次參與國際會議的行程中，香港科亦熱心安排了學生實驗室同學與老師一共前往參訪與介紹，進而了解了亞洲一流國家實驗室的運作方式與研究成果。此外，學生也與實驗室同學一同前往材料科學與工程學系參訪，該系系主任安排其博士生為我們介紹且進而討論未來之可能合作之規劃，受益良多。

四、建議

學生相當感謝國科會編列預算補助學生出國開會，學生雖然有幸被指導教授選為代表與會，惟國際會議註冊費用與生活費用皆偏高，為此本實驗室能參與此大型國際會議的成員僅在極少數，希望國科會與學校相關單位，能適量的提高，或修改相關的補助規範，使得更多的優秀人才都有機會與國際一流的學術人才交流，進而提昇學術研究之活絡性與競爭力。

五、攜回資料名稱及內容

此次學生攜回之資料為大會的會議手冊與秩序冊，以及與與會者討論交換之名片與聯絡資訊。

六、其他

Electronic Transport on 90 Degree Domain Walls in Multiferroic BiFeO₃

Jan-Chi Yang¹, Chao-Hui Yeh², Chen-Wei Liang¹, Chun-Yen Peng¹, Heng-Jui Liu³, Qing He⁴, Carolina Adamo⁵, Li Chang¹, Darrell Schlom⁵, Ramamoorthy Ramesh⁴, Po-Wen Chiu² and Ying-Hao Chu^{1†}

¹ Department of Materials Science and Engineering, National Chiao Tung University, Hsinchu, 300, Taiwan

² Institute of Electronics Engineering, National Tsing Hua University, HsinChu, 300, Taiwan

³ Department of Materials Science and Engineering, National Tsing Hua University, Hsinchu, 300, Taiwan

⁴ Department of Physics, University of California, Berkeley, Berkeley, CA 94720

⁵ Department of Materials Science and Engineering, Cornell University, Ithaca, NY 14853

In complex, correlated oxides, heterointerfaces have emerged as key focal points of current condensed matter science. In ferroic oxides, in order to minimize the total energy, domain walls form as natural homointerfaces. According to the detailed classification given by Mermin in ferroic systems, domain walls are considered as two-dimensional (2D) topological defects, which play an important role in determining the functionality in materials with long-range order.

Based on our previous works, X-ray diffraction (XRD), piezoresponse force microscope (PFM), X-ray linear dichroism (XMLD) and X-ray circular dichroism (XMCD) have been used to investigate a new-type 90° domain wall and enhanced magnetism in the orthorhombic-like BiFeO₃ (BFO) thin film grown on NdScO₃(110) single crystal substrates. In this study, 2-D arrays of 90° domain walls have been created by the in-plane anisotropy strain. Such periodical domain walls have served as a model system to explore the fundamental properties at the ferroelectric natural interface. Firstly, the electronic structure is investigated via cross-section STM (XSTM). Transport measurements for the 90° domain walls are measured both locally with conducting atomic force microscopy (CAFM) and macroscopically with in-plane transport devices. Transport behaviors as a function of temperature and magnetic field have been explored. A transition between thermal activation and variable range hopping conduction regions is found at ~200 K. An activation energy of ~0.25eV and carrier density of $\sim 9.92 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ can be extracted. By applying magnetic fields along domain wall direction, a giant positive magnetoresistance change (~200%) could be observed, which implies a strong magnetoelectric coupling at the walls. In addition, domain wall transistor has been made to reveal the gating effect and n-type conducting behaviors at the walls, and electron mobility of $\sim 2 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ is measured at the domain walls. Our results not only reveal the basic transport information at the ferroelectric domain walls but also recapture the intriguing physical properties at the multifunctional domain walls, which would act as a potential candidate for the next generation nanoscale electronic devices.

Session 2 Science and Technology of Multiferroics and Magnetoelectric

[†] Corresponding author: email: yinghaochu@berkeley.edu

國科會補助專題研究計畫項下出席國際學術會議心得報告

日期：101 年 8 月 20 日

| | | | |
|--------|---|---------|--------------------------|
| 計畫編號 | NSC 100-2119-M-009-003- | | |
| 計畫名稱 | 尖端晶體材料製備與分析核心設施計畫—子計畫三:北區薄膜磊晶與分析 | | |
| 出國人員姓名 | 梁文怡 | 服務機構及職稱 | 交通大學材料所 博士生 |
| 會議時間 | 2012 年 8 月 12 日 至 2012 年 8 月 17 日 | 會議地點 | 墨西哥, 坎昆 (Mexico, Cancun) |
| 會議名稱 | (中文)2012-國際材料研究年會 (英文)2012-International Materials Research Congress | | |
| 發表論文題目 | (中文)研究鋰錳鐵氧垂直式奈米結構中其化性引發之室溫鐵磁現象 (英文)Chemically-induced room temperature ferromagnetism in LiFeMnO vertical nanostructures | | |

一、參加會議經過

學生 8/13 日清晨從 Berkeley 出發，搭乘美國聯合航空公司之直飛班機前往墨西哥 Cancun，抵達已經是下午五點，出關之後順利的搭乘飯店接駁車前往住宿飯店。住宿飯店規劃出一區為會場場地，包含廠商參展之區域，各個會議室，以及海報展覽之會場。由於第一天大會議程及場地安排之緣故，學生所參加的領域(7E: Interface, Structural, and Domain Engineering in Ferroic System)並沒有安排議程，於是便在會場註冊以及了解環境之後，回到下榻之房間，在房間內休息、準備及預演隔日之報告。

會議第二天

議程之安排從下午開始，本日下午的主題是有關鐵磁性與鐵磁疇壁之模擬與觀察，講者皆是研究

磁壁之專家，由於學生所報告之主題也與鐵磁性相關，因此也被安排在此議程當中。前三名講者皆是在研究所謂複雜性之 Vortex 磁壁結構，近年來越來越多物理學家投入相關研究，其重要性是由於該結構在 Vortex 中心有一朝上或下之單一磁疇，其大小只有幾奈米，可利用此優點開發下一代記憶元件應用。接下來便是學生之上台報告。由於第一次在眾多研究出色之教授面前報告，心情格外緊張。在台上約莫 15 分鐘的時間，報告之內容雖然有少許遺漏的地方，但整體來說還算完整；下台之後也受到些許教授之稱讚，但此主題還有許多可以進一步發展的空間，因此希望下次在以此主題報告的時候可以帶給聽眾更完整的研究成果。報告完之後的心情如釋重負，接下來便可以專注在其他相關領域之報告；值得一提的是，本屆會議安排之多數皆是教授受邀之演講，學生所參加之 7E 全場只有學生一位為非教授身分之口頭報告，因次對於學生而言，每場演講都是很出色且投入多年心血之成果，也預期是一次強度非常高之會議。

會議第三天

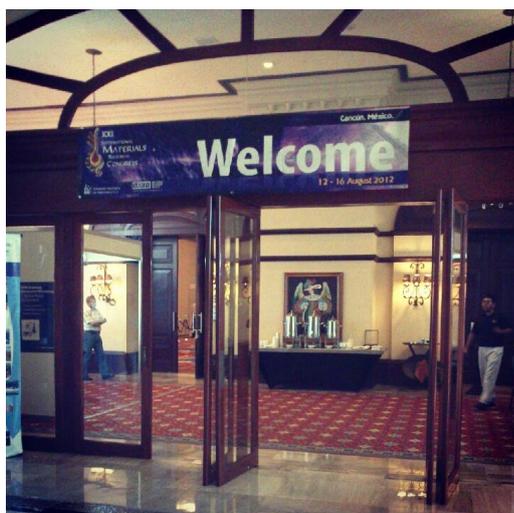
本日之行程十分緊湊，從上午九點鐘開始便是一整日之報告，以及晚間的海報展覽與餐會。本日上午之主題較偏向材料科學，譬如德國教授 M. Arredondo 所發表之 Epitaxial strain stabilization of a ferroelectric phase in PZO thin film 便強調利用磊晶之應力產生鉛鉛氧之 orthorhombic 與 rhombohedral 兩相相邊界；而現任馬里蘭大學材料系之教授 I. Takeuchi 則利用中子繞射與 MOKE 技術發現並證明了多鐵材料鈹鐵氧之磁疇壁在塊材為 spiral antiferromagnetic，而薄膜條件下則會產生數個簡併態，從而生成了所謂 G-type antiferromagnetic 現象；除此之外，Takeuchi 教授也提出了利用此反鐵磁現象與其鐵電疇壁之耦合可以證明在 BFO 薄膜下，鐵電疇壁之 45 度旋轉；此一 45 度旋轉為首度提出，且在室溫下非常穩定，對於研究磁電耦合相關應用有很大之貢獻。除了 7E 此領域之外，本日學生也利用下午的時間前往參加 3B: Photocatalytic and Photoelectrochemical Nanomaterials for Sustainable Energy 會場，了解目前光催化與水分解領域之研究進程，主要講者還是注重在二氧化鈦與氧化鋅這兩種材料，如何提高有效電子電洞的分離以及如何將光吸收範圍提升到可見光等等，皆是目前研究重點。晚上時間有海報展覽，大多數為墨西哥當地學生之研究作品，學生在會場也看見一些有趣作品。海報時間結束之後，大會準備了晚宴(Gala dinner)招待所有與會人員，氣氛十分融洽，晚餐後半段也有十分墨西哥風味之現場演奏，深深體會到主辦單位之用心。

會議第四天

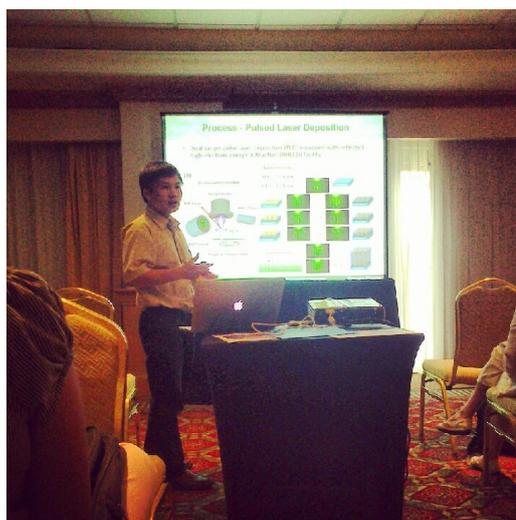
今日上午有多場演講都與本實驗室之研究領域相關，中午過後第一場演講便是指導教授朱英豪教授之受邀演講，精采可期；於是學生起了大早晨泳之後著裝前往會議廳。首先由一位美麗的瑞士人 P. Paruch 教授發表了 Conduction at 180 degree domain walls in PZT thin films 的演講，在探討導電機制當中，Paruch 教授提出不同電壓下導電行為從電子導電轉變為鐵電疇壁移動所導致之導電行為，是十分重要的發現；因為當鐵電材料在微觀介面下有導電行為並可以控制時，在奈米元件與微機電系統上的應用便大大提昇；緊接著是在橡樹嶺國家實驗室(Oak Ridge National Lab)且為學生實驗室合作對象之一之 Albina Y. Borisevich 教授所發表之演說，有關利用有球面相差校正之穿透式電子顯微鏡觀察鈣鈦礦氧化物中之有序性研究，是極為先進之微觀材料檢測技術；在該演講中，以鑼錒錳氧與鈹鐵氧介面原子鍵結與其相關鐵電行為提出精緻之觀察，是非常出色之研究。中午過後，學生之指導教授朱英豪教授登場，其以垂直式奈米結構為主題，提出了在此奈米結構中相關有序參數的互相耦合以及其所產生之管狀氧化物介面行為；本人指導教授之英文流利，表達清楚、想法新穎，是學生很喜愛的一場演講。在朱教授報告完之後，他本人隨即搭機回到加州；而學生則繼續留在會場參加下午之議程。

會議第五天

本日會場大部分議程皆已經結束，大部分與會人員也在今天早上啟程返家；學生本人早上享受最後墨西哥風味美食之後隨即也於中午過後搭機離開。



圖：會場場地入口



圖：指導教授朱英豪教授之演講

二、與會心得

這次參加墨西哥主辦之材料年會，幾乎百分之八十皆為美國名校或是歐洲名校的教授們，其在各

領域之研究成果傑出，且都應大會受邀來報告；在報告結束後之問與答時間，可以明顯感受到每位教授間有深度之討論內容與看法，往往會學習到比報告本身更有用之資訊；這是與以往所參加，主要由學生所給之口頭報告不相同之處。當然，參加此種會議，由於講者知識之廣博，使得學生在抓住講者重點方面相對上吃力，也使學生以此為目標，希望將來可以提昇自我水平，能夠與教授們提出不同觀點加以討論學習。

另一方面，由於次會議舉辦之地點在加勒比海灣之度假勝地 Cancun，心情上相對輕鬆很多，伴隨著的是很美麗的白沙灘與藍天，每天與會人員都帶著美麗的心情參加會議，儘管語言不同、國籍不同，彼此透過討論進而成為朋友，其實是一種享受；在學術科學研究的領域，與所有文科領域相同，人與人間良性交流往往比閉門造車所能得到的影響與進步多很多，非常感謝指導教授給予學生這次難能可貴之機會，參與了一場學術與文化交流之盛宴。

三、考察參觀活動(無是項活動者略)

四、建議

每年都在墨西哥坎昆所舉辦之 IMRC 為墨西哥所主辦之材料年會，在學術地位上墨西哥之科學發展雖然緊鄰美國，但並不為中心；其為了提高會議之水準與品質，邀請了全世界各地研究出色之學者給予邀請演講，學生認為此想法非常正面；且以學生親身體驗會議水平而言，確實有達成其當初所承辦材料年會之意義與目標。台灣之材料年會往往都在國內舉辦(除了去年與韓國日本聯合舉辦之材料年會之外)，國立交通大學材料系也是每年舉辦中國材料年會之學校之一，本學生誠心地建議台灣所舉辦之材料年會應當推廣國際化，廣泛邀請世界各地材料屈一流之專家來台參與會議，使台灣學生或科學人才在材料科學發展上有十足之包容心與開放性，也更有機會與世界一流接軌合作，既達成鼓勵學生利用英語與各國研究人才交流，也提供了台灣科學發展之動力。

五、攜回資料名稱及內容

本屆 IMRC 大會議程、投稿摘要光碟

六、其他

Chemically-induced Room Temperature Ferromagnetism in vertical $\text{LiFe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ Nanostructures

Wen-I Liang^{1*}, Chen-Wei Liang¹, Wei-Cheng Wang², Ying-Jiun Chen², Heng-Jui Liu³, Sheng-Chieh Laio³, Hong-Ji Lin²,
Chien-Te Chen², Chih-Hung Lai³, Ying-Hao Chu¹

¹Department of Materials Science and Engineering, National Chiao Tung University, HsinChu 30010, Taiwan ² National Synchrotron Radiation Research Center, Hsinchu 30076, Taiwan ³Department of Materials Science and Engineering, National Tsing Hua University, Hsinchu 30013, Taiwan

In this decade, self-assembled perovskite-spinel vertical heteroepitaxial oxide nanostructures have amazed us by broad spectrum of newly emerged functionalities via proper combination of materials, such as (La,Ca) MnO_3 -MgO system with tunable Curie temperatures^[1] and BaTiO_3 - CoFe_2O_4 system with enhanced interfacial coupling^[2]. Most of the studies, in general, manipulated the coupled ordering parameters based on the inherent material physics and investigated the strain effect emerged between matrix and nanostructures. Little did we investigate the partial miscibility effect between two materials, which may be an effective method to induce new functionalities.

In this work, we have vertical $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ (perovskite)- $\text{LiFe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ (spinel) nanostructure demonstrating the chemically-induced ferromagnetism in vertical heterostructure with controllable orientation. The samples are fabricated via reflection high energy electron diffraction (RHEED)-assisted pulsed laser deposition (PLD) with Bi-Fe-Li-Mn-O ceramic composites, and structural information has been deciphered macroscopically via x-ray diffraction (XRD) analysis. Transmission electron microscope (TEM) is employed to analyze microstructure and chemical information via equipped energy-dispersive X-ray spectrometer (EDS). In order to unveil the relationship between partial miscible effect and magnetic properties in $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, we carried out vibrating sample measurement (VSM) and X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) to scheme the magnetic behavior as a function of composition ratio of BiFeO_3 - LiMn_2O_4 ceramic target. Thus, this study has demonstrated clearly an alternate approach to tune magnetic property of lithium manganese ferrite and paved a new avenue for intriguing functional properties of nanoscale spinels.

References:

- [1] V. Moshnyaga, B. Damaschke, O. Shapoval, A. Belenchuk, J. Faupel, O. I. Lebedev, J. Verbeeck, G. van Tendeloo, M. Mücksch, V. Tsurkan, R. Tidecks, K. Samwer, *Nature Mater.* **2003**, 2, 247.
- [2] H. Zheng, J. Wang, S. E. Lofland, Z. Ma, L. Mohaddes-Ardabili, T. Zhao, L. Salamanca-Riba, S. R. Shinde, S. B. Ogale, F. Bai, D. Viehland, Y. Jia, D. G. Schlom, M. Wuttig, A. L. Roytburd, R. Ramesh, *Science* **2004**, 303, 661.

Email*: springliang0413@gmail.com

行政院國家科學委員會補助出席國際學術會議心得報告

| | |
|-------------------|--|
| 計畫編號 | NSC 100-2119-M-009 -003 |
| 計畫名稱 | 尖端晶體材料製備與分析核心設施計畫—子計畫三:北區薄膜磊晶與分析 |
| 出國人員姓名 服務機關及職稱 | 周武清，國立交通大學電子物理系(所) 教授 簡崑峰，國立交通大學電子物理系(所) 博士生 鄒安傑，國立交通大學電子物理系(所) 博士生 |
| 會議時間地點 | 2012/09/23 – 2012/09/28 日本奈良市 奈良縣新公會堂 |
| 會議名稱 | 17th International Conference on Molecular Beam Epitaxy 第十七屆國際分子束磊晶研討會 |
| 發表論文題目 | 1. Optical Properties of $Zn_{1-x}Mn_xO$ Thin Films Grown by Molecular Beam Epitaxy (Poster publication, submit to JCG) 2. Visible Band Gap and Thermal-Activated Carrier Transfer in ZnCdO Thin Film Grown by Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy (Poster publication, submit to JCG) 3. The Study of Self-Assembled ZnO Nanorods Grown on Si(111) by Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy (Poster publication, submit to JCG) |

一、參加會議經過

國際分子束磊晶研討會自 1978 年於法國開始舉辦，每兩年舉辦一次，每屆皆邀請國際知名學者參與本會並發表演講。本屆大會於 2012 年 9 月份在日本奈良市，奈良縣新公會堂召開，這是學術界、科學研究與產業界專業技術人員交流與共用成果和技術發展的良機。本屆會議邀請了東京大學退休教授榊裕之 Hiroyuki Sakaki 教授蒞臨會場，並在開幕式當天發表了一場約 30 分鐘的精彩演說。

本次投稿有幸獲得大會評審的青睞，於大會議程中發表了共三篇氧化鋅(ZnO)相關的研究成果，分別探討稀磁性氧化錳鋅(ZnMnO)、氧化鎘鋅(ZnCdO)及氧化鋅奈米柱(nanorods)的晶體成長與獨特的發光特性等，研究內容以海報的方式呈現。於海報發表的過程中，負責講解的兩位學生與各界研究學者有諸多討論，充分了解本次表達之主題，也給予兩位學生充分的指導，令本次海報發表有十分良好的成果。

二、發表 poster

1. Optical Properties of $Zn_{1-x}Mn_xO$ Thin Films Grown by Molecular Beam Epitaxy (September 24 16:30~18:30)

$Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x = 0 \sim 0.061$) thin films were grown by molecular beam epitaxy (MBE) system. Transmittance shows an increase of the band gap with the increasing Mn concentration. Resonant Raman scattering (RRS) spectra showed 11 longitudinal optical phonon lines for the $Zn_{1-x}Mn_xO$ samples. For the $Zn_{0.997}Mn_{0.003}O$ sample, circular polarization degree of 9% was observed at magnetic field $B = 5T$. The dependence of circular polarization rate on the magnetic field intensity exhibits Brillouin type para-magnetism.

2. Visible Band Gap and Thermal-Activated Carrier Transfer in ZnCdO Thin Film

Grown by Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy (September 24 16:30~18:30)

The thermal-activated carrier transfer processes in $Zn_{0.98}Cd_{0.02}O$ thin film grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy (MBE) were investigated using temperature-dependent and time-resolved photoluminescence spectroscopy. As the temperature increases from 50 to 220 K, the carriers transfer from shallow to deep localized states. Additionally, the carriers escape from the deep localized states above 220 K due to the activation energy of about 19 meV.

3. The Study of Self-Assembled ZnO Nanorods Grown on Si(111) by Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy (September 24 16:30~18:30)

The growth and optical properties of self-assembled ZnO nanorods grown on Si(111) substrates by plasma-assisted molecular beam epitaxy (PAMBE) were studied. By controlling the Zn/O flux ratio, the growth of ZnO nanorods on Si(111) substrate without catalyst has been achieved. Scanning electron microscopy (SEM) shows that the density and diameter of ZnO nanorods could be controlled. Photoluminescence (PL) measurements exhibit nice optical properties. The sharp near band edge PL emission with full width at half maximum of about 17 meV indicates that the ZnO nanorods could be used as the high efficient optical emission devices.

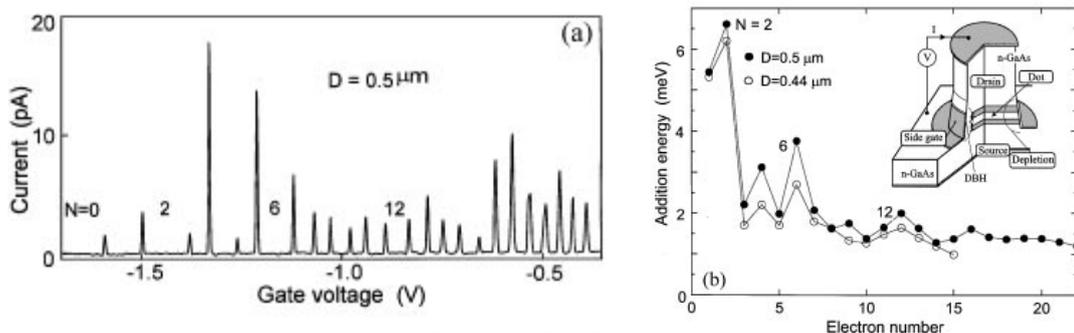
三、與會心得

本次大會議題包含 Spintronics、MBE Fundamentals、Nitrides、III-V Compounds、Electron Devices、Quantum Dots and Rings、Oxides、Photovoltaic Materials and Group IV's、Photonic Devices、Nanowires and Dots、Diluted Nitrides、Site-controlled Growth、Lasers、Graphene and Spintronics Materials、II-VI Compounds、Topological Insulators and Silicides 等主要議題。大會邀請各主題中頂尖研究學者蒞臨，於會議中分享了研究成果與心得。

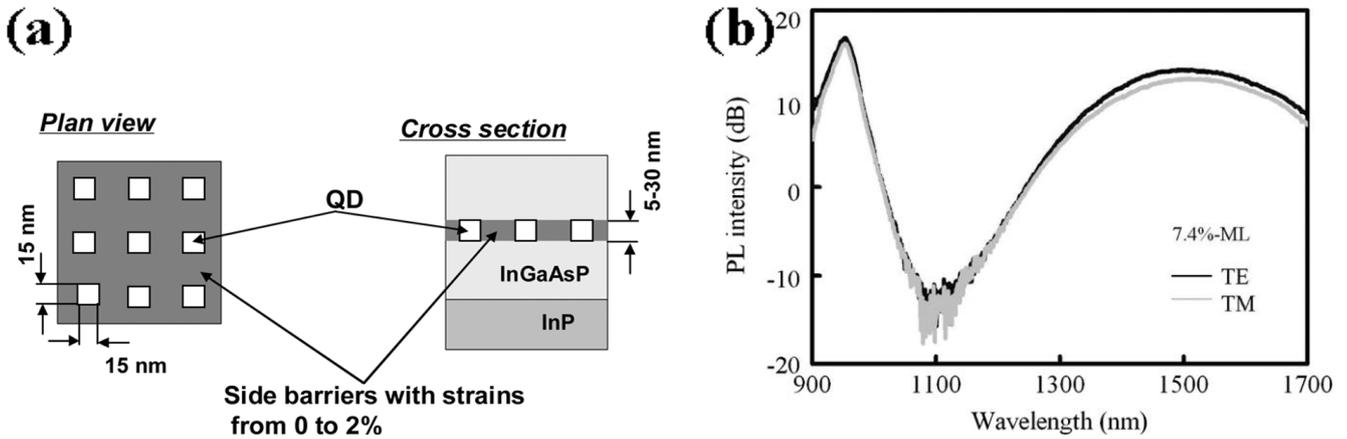
開場演講：

1. Molecular Beam Epitaxy of Quantum Dots and Wires and Their Advanced Device Applications

大會邀請了豐田工業大學校長榊裕之 Hiroyuki Sakaki 教授分享以 MBE 成長技術的演進以及各式以 MBE 製作的元件應用發展。由 MBE 成長二維量子井到成長一維量子線，再到零維量子點，MBE 成長量子元件的技術可謂一日千里。隨著尺寸的微縮，利用量子點製作的電晶體(FET)成功得到高電子遷移率，MBE 技術也能製作良好發光特性的各式光電元件，並朝向量子記憶元件的方向不斷的發展。



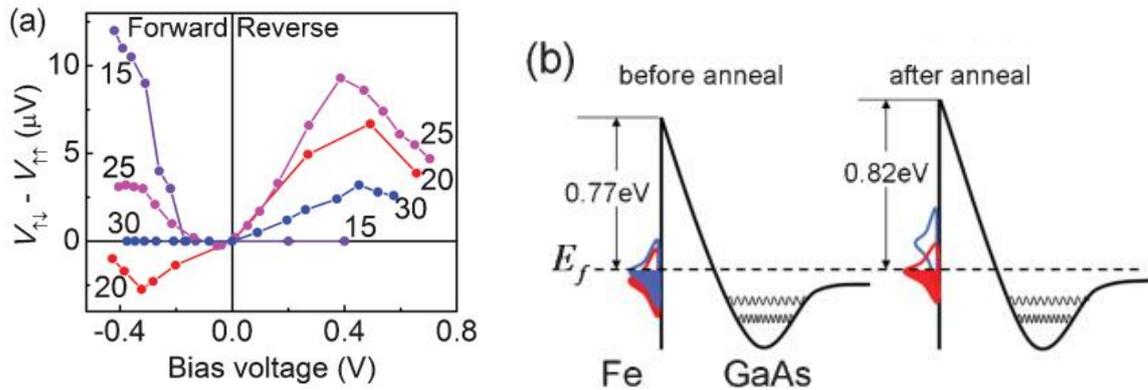
圖(一) 以量子點元件製作之單電子電晶體的 (a)電流-電壓特性 (b)外加電場與電子注入數目的關係，印證單電子元件的特性 [1] S. Tarucha et al, Phys. Rev. Lett 77 (1996) 3613



圖(二) 量子點發光元件的(a)結構示意圖 (b)PL光譜圖，印證寬帶發光的特性，950nm訊號為InP基板訊號 [2] N. Yasuoka et al and Y. Arakawa, *J. Lightwave Tech.* **30** (2012) 68.

2. Dissimilar Materials Epitaxy

美國加州大學 Santa Barbara 分校的 Chris Palmstrom 教授介紹了 MBE 如何利用材料不同的特性做為控制，成長不同特性的樣品。其中舉例以鐵(Fe)成長在砷化鎵(GaAs)上，可控制 GaAs 的自旋電子狀態，並影響其極化方向，這是由於 Fe 與 GaAs 的界面形成 Schottky barrier，造成自旋電子於此界面穿隧。因此，透過 MBE 成長改變界面，可達成控制自旋電子，預期可以應用在自旋電子發光二極體 (spin-LED) 上。

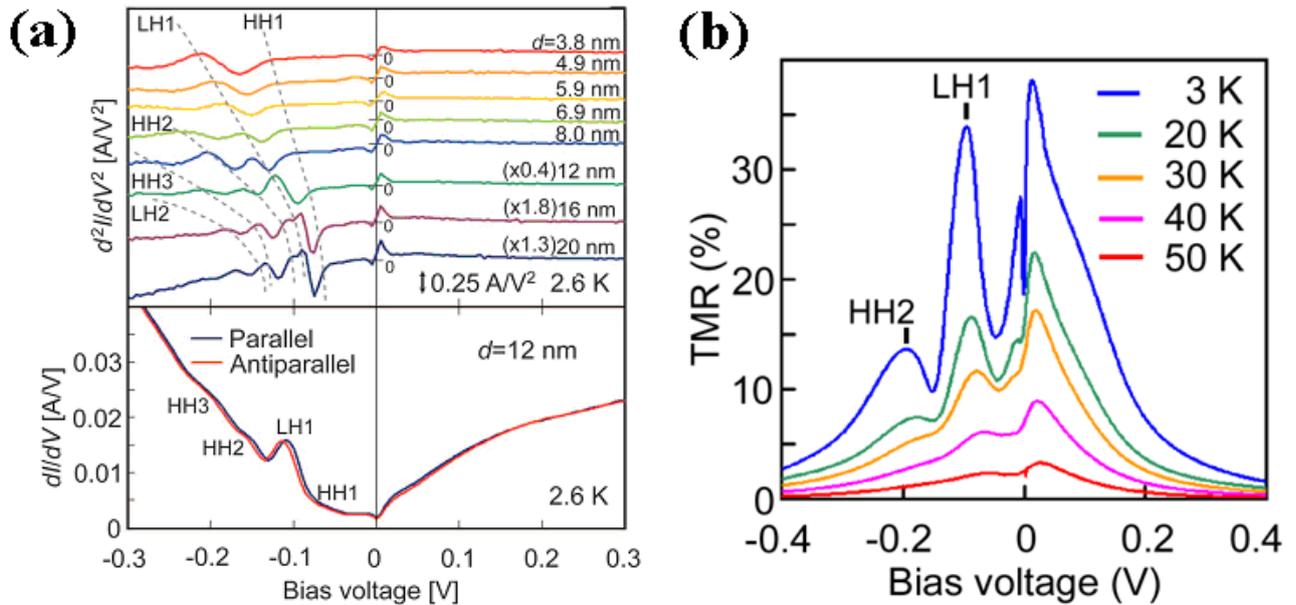


圖(三) (a) 不同自旋方向電子所產生的電位差與偏壓之關係 (b) 不同 MBE 成長條件可將不同的自旋電子能帶於費米能階(Fermi level)上分離，紅色為多數自旋電子能帶，藍色為少數自旋電子能帶 [3] Q. O. Hu, et al, *Phys. Rev. B.* **84**, 085306 (2011).

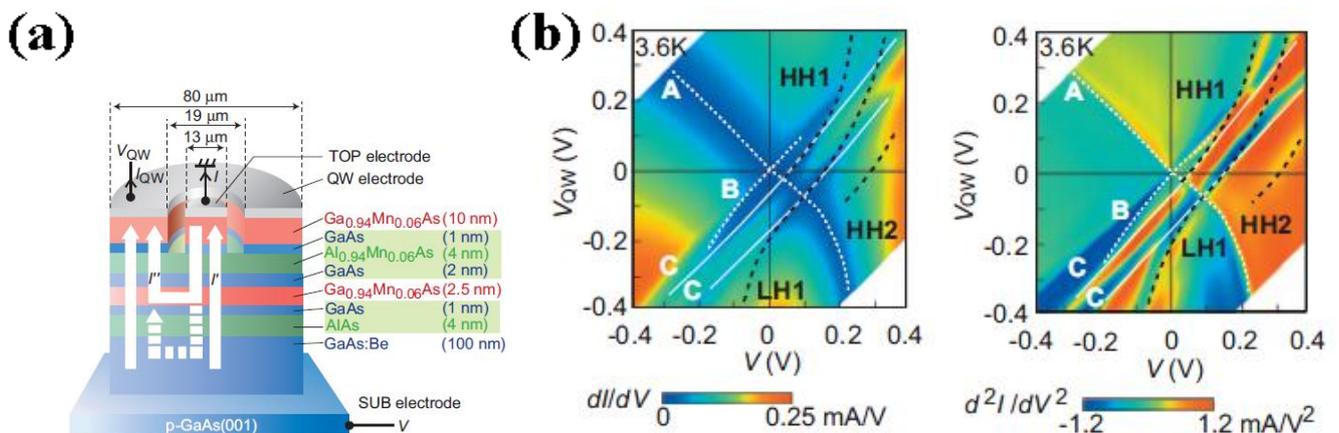
本次大會也邀請了諸多於自旋電子領域有優秀成果的研究團隊發表研究成果，其中有許多演講為本人與兩位學生獲益良多，茲重點節錄如下：

1. Spin-dependent resonant tunneling and the valence-band picture of III-V-based ferromagnetic semiconductors

日本東京大學教授 Shinobu Ohya 利用 MBE 成長 GaMnAs (20 nm) / AlGaAs (4 nm) / GaMnAs (d : 4-20 nm) / AlAs (4 nm) / Be:GaAs / p^+ GaAs(001) 異質量子井，由 I-V 量測垂直方向的穿隧現象，並首度發現一明顯的震盪現象，此歸因於電洞於 GaMnAs 中的共振穿隧，並發現穿透磁阻(TMR)的強弱與此共振穿隧現象息息相關。並且藉由 MBE 製作元件，可成功操控量子能帶(quantum level)與 TMR 的大小。



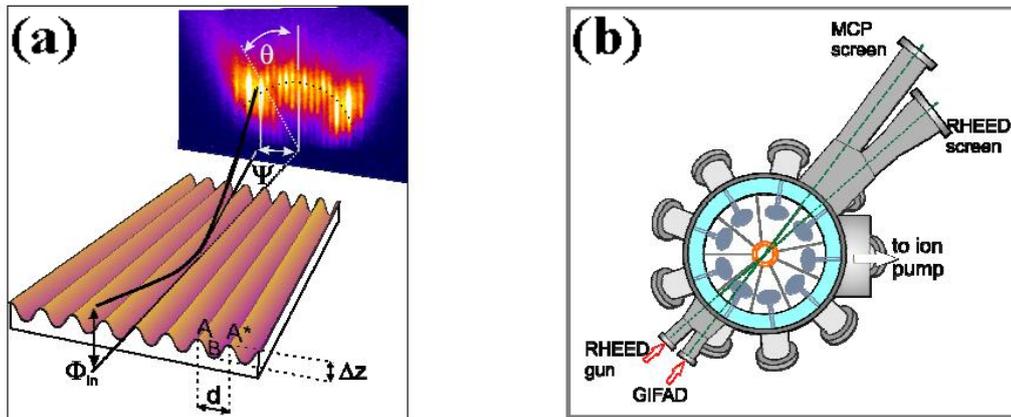
圖(四) (a) d^2I/dV^2 - V 特性量測，可知不同的輕電洞(LH_n)、重電洞(HH_n)的震盪穿隧特性 (b) TMR與外加偏壓的關係圖，不同的(LH_n)、重電洞(HH_n)顯示不同的TMR大小。[4] S. Ohya, P. N. Hai, Y. Mizuno, and M. Tanaka, *Phys. Rev. B* 75, 155328 (2007). [5] S. Ohya, I. Muneta, P. N. Hai, and M. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* 104, 167204 (2010).



圖(五) (a)以MBE製作的GaMnAs雙能障量子井異質結構元件(QWDBs) (b) dI/dV - V , d^2I/dV^2 - V 量測結果，在 $V_{QW} < -0.1$ 時，曲線A發生折點，顯示出TMR的上升，亦即可成功操控TMR的大小 [6] S. Ohya, I. Muneta, and M. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* 96, 052505 (2010).

2. Grazing Incidence Fast Atom Diffraction : an alternative to RHEED for in-situ growth monitoring

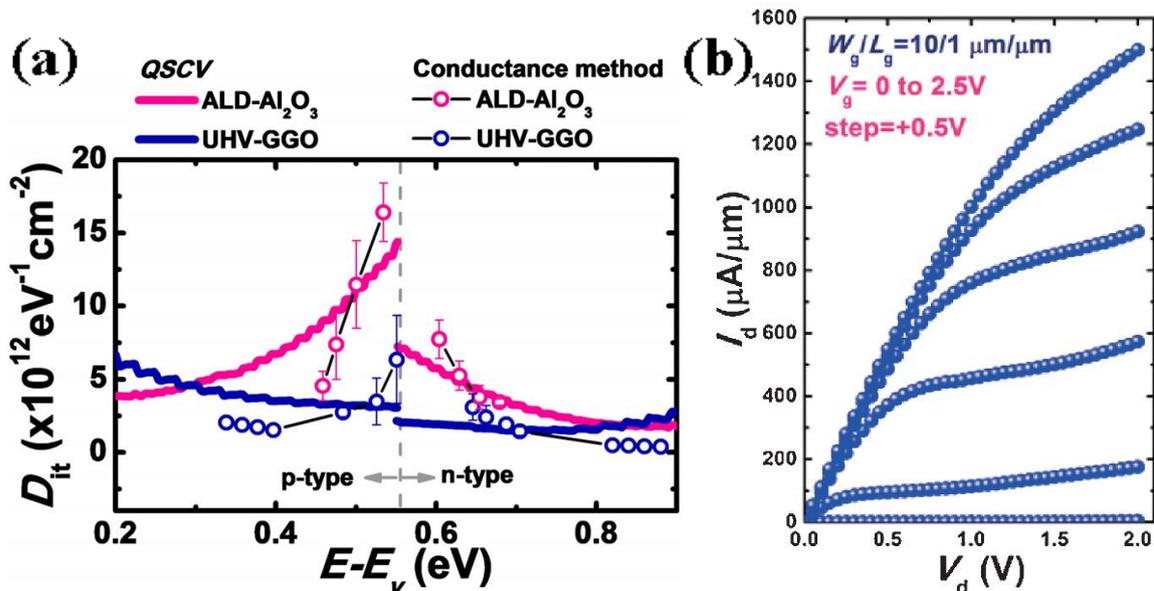
法國巴黎Pierre et Marie Curie大學的P. Atkinson教授則介紹了新穎的MBE成長監控技術，Grazing Incidence Fast Atom Diffraction (GIFAD)，有別於一般常用於MBE系統中的RHEED，GIFAD利用中子束做為入射光源，對於基板表面的分子堆疊有更好的監控效果。



圖(六) (a) GIFAD量測原理，由於入射角 ϕ_{in} 很小，且中子束波長約 1\AA ，與晶格常數相當接近，故有極佳的解析能力 (b) GIFAD於系統中的架設示意圖 [7] H. Winter and A. Schuller, *Progress in Surface Science* 86 (2011) 169

3. Realization of High κ Gate Dielectrics on High Carrier Mobility Semiconductors Beyond Si CMOS

本次大會也邀請了國立清華大學物理系郭瑞年教授蒞臨演講。郭教授首先講解半導體元件隨著尺寸微縮，等效介電層厚度(EOT)也隨之降低，場效應電晶體(MOSFET)會面臨元件特性劣化，例如介電層的漏電與閘極電壓對通道的控制即是一大難題。為了克服介電層厚度微縮造成元件劣化，如何成長高 κ 值的氧化物，成為當今一大課題。郭教授隨即展示如何將MBE系統與ALD系統整合，成長小於 1 nm 厚度的 Ga_2O_3 (GGO)與 Gd_2O_3 (GDO)於MBE成長的InGaAs與Ge MOS元件上做為介電層，並由HRTEM影像計算介面狀態密度(D_{it})，證實具有較低的介面狀態密度，可做為良好的介電層。此外，郭教授也展示了使用各種氧化物做為介電層之MOS元件電性分析，呈現良好的元件特性。

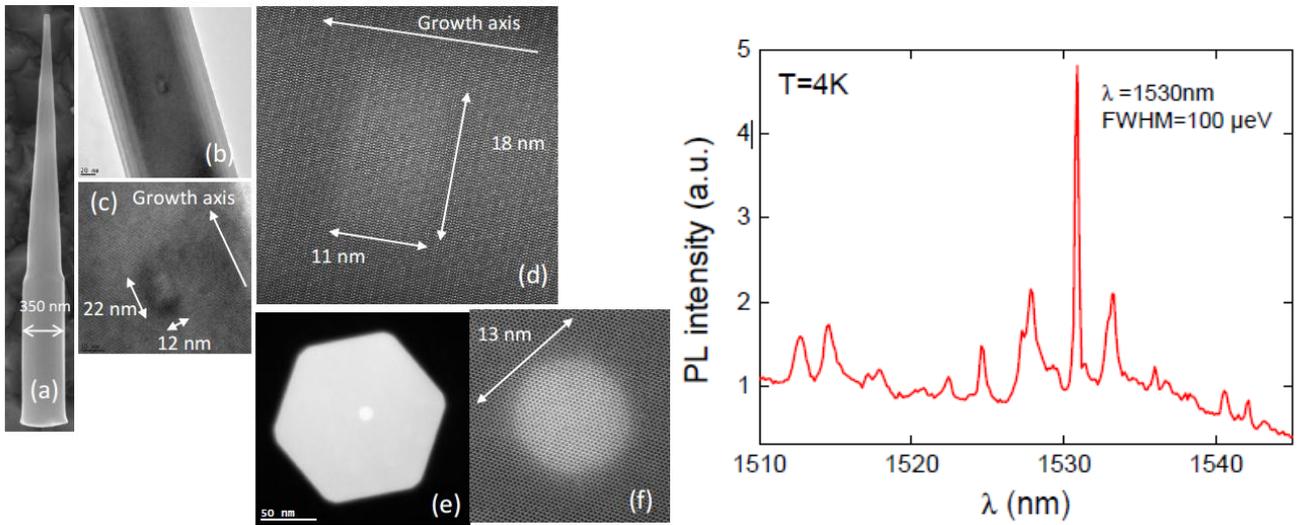


圖(七) (a)GGO與 Al_2O_3 介面狀態密度比較 (b) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ MOSFET 之 I_d - V_d 特性，由此直流分析可知， $V_g < V_t$ 時， I_d 漏電流被有效抑制 [8] C. A. Lin, et al, *Appl. Phys. Lett.* 98, 062108 (2011). [9] P. Chang, et al, *Appl. Phys. Express*, 4, 114202, (2011).

4. InPAs quantum dots in InP nanowires: a route for single photon emitters

法國CNRS實驗室Jean Christophe Harmand教授則分享了加入InPAs量子點於InP奈米線中的諸多發

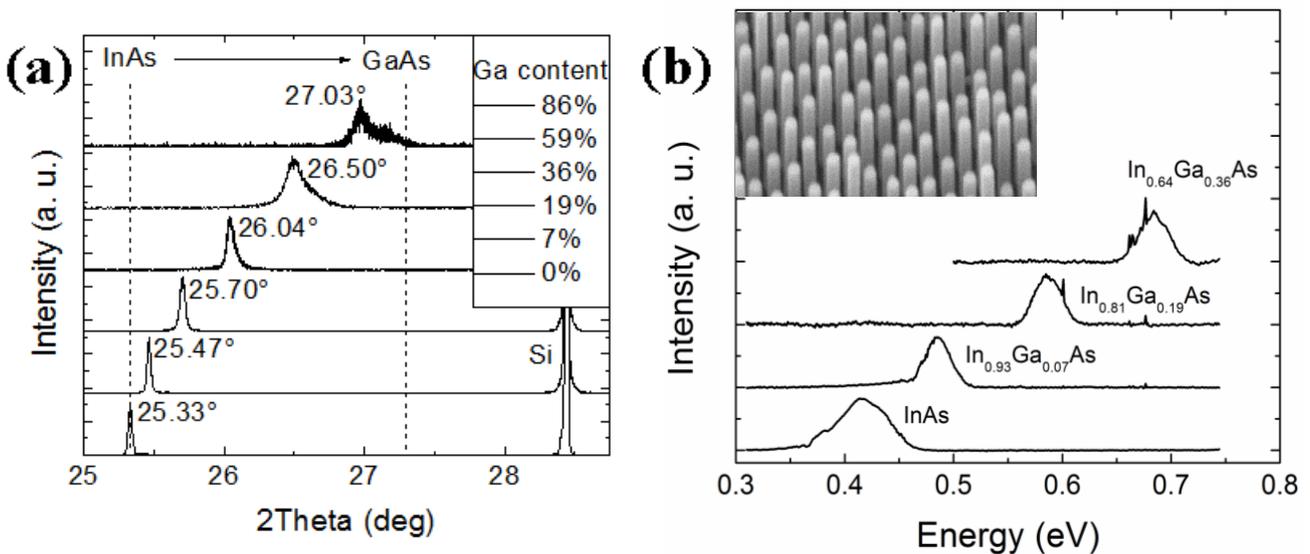
光特性。此研究團隊利用vapor liquid solid(VLS)法成長InP奈米線，透過Au催化劑的大小，可控制奈米線的直徑、形狀與位置。隨後於InP奈米線成長過程中以不連續方式通入As₄氣體，會於InP奈米線中成長出InAsP量子點。此研究難題在於如何精準控制量子點的大小、形狀與組成等等。隨後的PL光譜可看出量子點在波長1.53μm的位置有良好的發光特性與強度。



圖(八) (a)~(f)為量子點/奈米線TEM影像，可看出量子點嵌入奈米線的位置與形狀 (g)為量子點PL光譜

5. MBE growth and properties of homogeneous, position-controlled (In,Ga)As nanowire arrays on Silicon

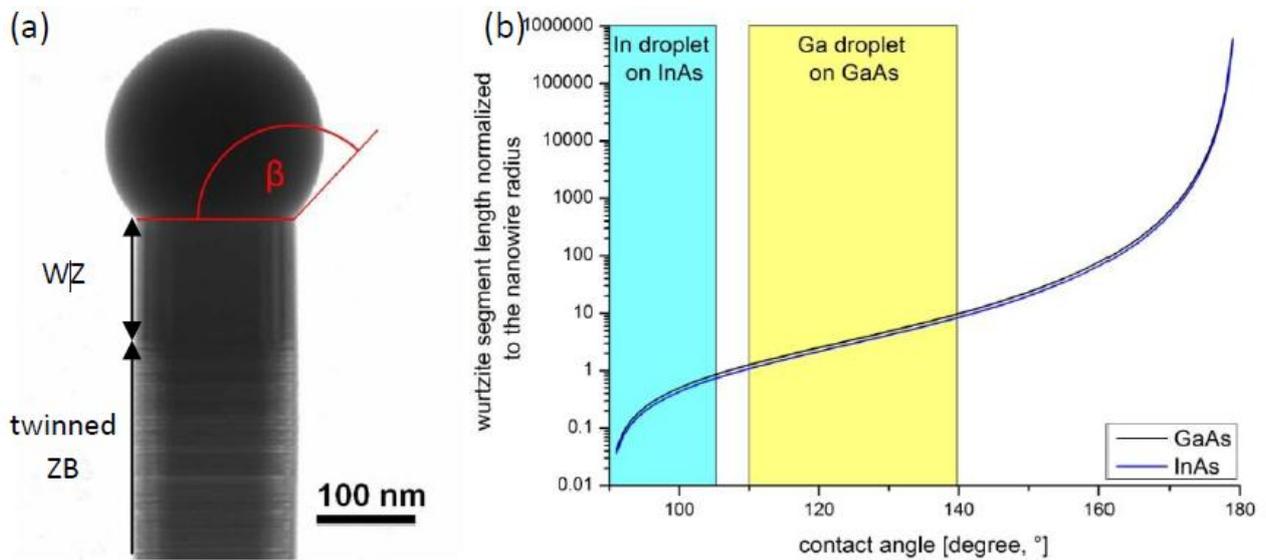
德國Technische Universität München大學S. Hertenberger教授則介紹了另外一種使用MBE成長InGaAs奈米線的方法。S. Hertenberger教授利用選擇性成長的方式[10]，先在Si(111)基板上做出SiO_x覆蓋的區域，未被覆蓋的區域則可做為InGaAs成長的位置。並且藉由調變In/Ga/As的BEP，可看出不同成分下晶格常數與發光特性的差異，達到精確調變成分的目的。



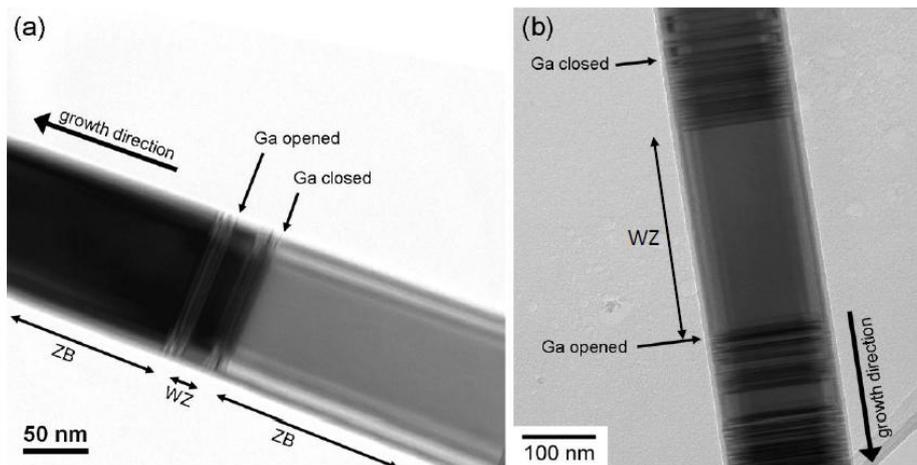
圖(九) (a) 不同In/Ga成分比例的XRD θ - 2θ 量測結果 (b) 不同In/Ga成分比例的PL量測結果

6. Controlled wurtzite inclusions in self-catalyzed zinc blende III-V semiconductor nanowires

德國JARA研究所的T. Rieger則介紹了另一種使用MBE與VLS法成長GaAs與InAs奈米線的方式。與一般VLS法不同的是，T. Rieger教授不使用金做為催化劑，只使用奈米線中III族成分做為催化劑(Ga, In) [11]，成長出的奈米線直徑控制的程度較佳，並且在奈米線中發現wurtzite與zinc blende的twin phase可藉由III族元素的加入與否來控制，有著獨到的實驗方法。



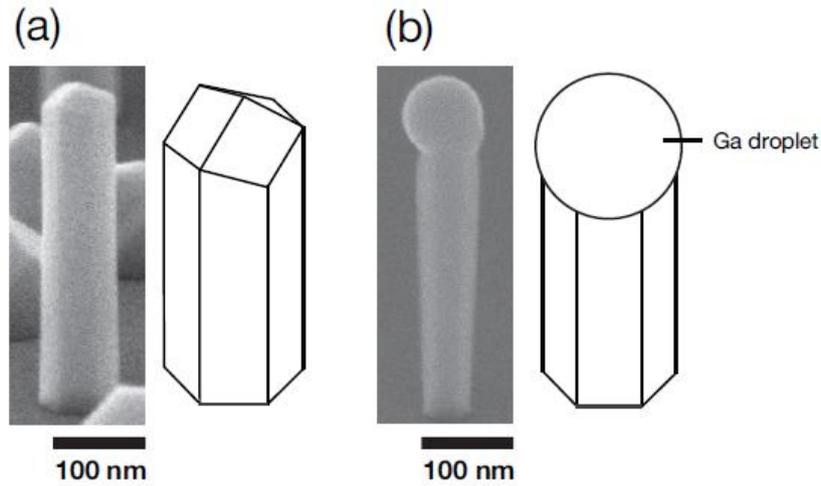
圖(十) (a) 以III族元素做為催化劑成長之奈米線TEM影像 (b) 奈米線長度對於直徑的比例與III族催化劑的接觸角關係，說明較低的接觸角易形成直徑較大、高度較低的奈米線



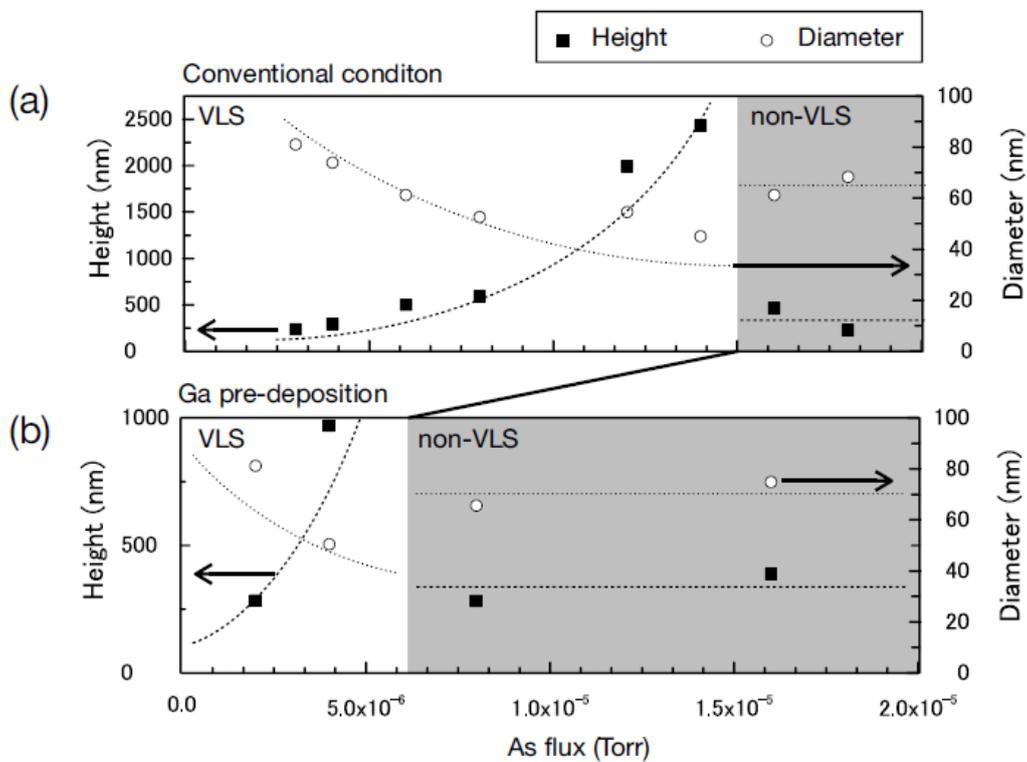
圖(十一) (a) 以Ga元素做為催化劑成長之GaAs奈米線TEM影像 (b) 局部放大影像，當Ga於成長過程中被加入時，會形成wurtzite結構之奈米線，反之則為zinc blende結構

7. Non-VLS growth of GaAs nanowire by a Ga pre-deposition technique

日本東京大學Jinkwan Kwoen博士則介紹了預成長Ga做為催化劑的方式成長GaAs奈米線，並對VLS法成長之GaAs奈米線做比較。不使用VLS方式之奈米線，高度與直徑在不同As BEP分壓下有較接近之大小，使用VLS法之奈米線則差異較大。



圖(十二) GaAs奈米線SEM影像 (a) 不使用VLS法成長 (b) 使用VLS法成長



圖(十三) GaAs奈米線直徑與高度之關係圖 (a) 不使用VLS法成長 (b) 使用VLS法成長

本次研討本實驗室以海報張貼的方式發表三篇研究成果。主題為 ZnMnO 的磁光特性、ZnCdO 的獨特發光特性與 ZnO 奈米柱的成長。

本實驗室所成長之 ZnMnO，Mn 濃度可達 6%，於共振拉曼光譜(RRS)中可看到 ZnO 和 ZnMnO 各自有 5 個和 11 個縱向光學聲子的訊號。藉由變溫共振拉曼光譜的實驗，可以得知縱向光學聲子訊號的強度與 ZnMnO 的能隙位置相關。除此之外，Mn 摻雜 0.3%的樣品，於磁光量測中，在 0T 和 5T 時分別有 0%和 9%的圓形極化率，並顯示順磁的特性。

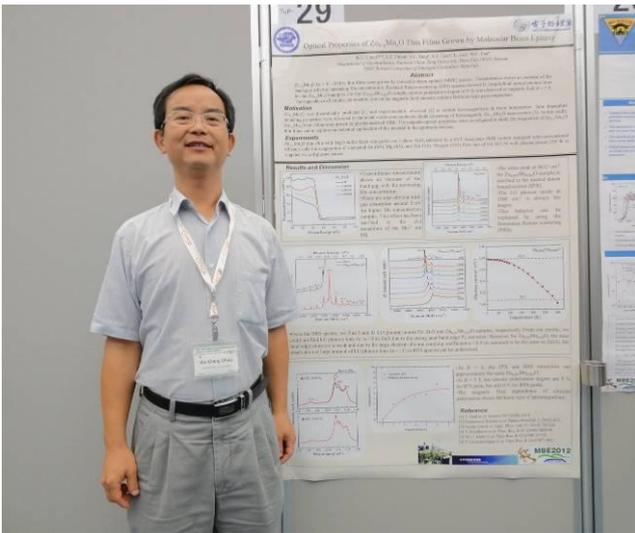
ZnCdO 中調整 Cd 的比例至 2~19%，可將發光位置紅移至可見光發光範圍。在 2%樣品中，發現 ZnCdO 會在能帶中產生深淺不一的侷限態，當溫度升高時載子受聲子散射的影響會從淺的侷限態躍遷至較深的侷限態發光，因此會造成螢光訊號隨著溫度會有劇烈的紅位移現象，從時間解析光譜中可以明顯觀察到當溫度升高時，載子隨著時間往低能量躍遷的現象，為載子躍遷提供了有利的證據。

ZnO 奈米柱成長於 Si(111)基板上，可由 SEM 觀察到 Zn BEP 對於奈米柱表面特性的變化，也可計算出 Zn BEP 對於奈米柱直徑與密度的關係，並藉由同步輻射光源進行縱深的倒晶格空間分析，可

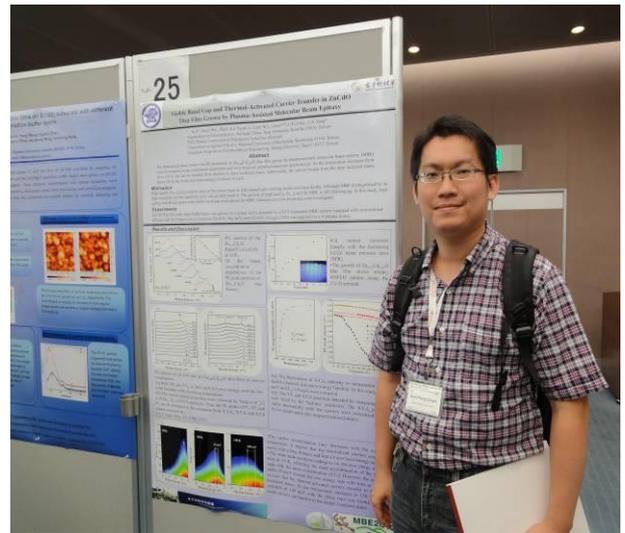
知奈米柱的應力自介面至表面有 0.3% 的釋放。最後，於 PL 光譜中，ZnO 奈米柱有十分優異的發光特性，說明為高品質的奈米柱成長。

本次海報發表也吸引了國內外諸多研究學者給予兩位學生充分的指導，可說是獲益良多。由於本次研討會屬於國際性，在場所有的演講與答問均使用英文，讓參與的兩位學生更加體會英文是國際語言的重要性，期許學生日後英文能力能更加進步，也期許有更多的機會可以鍛鍊語文能力。

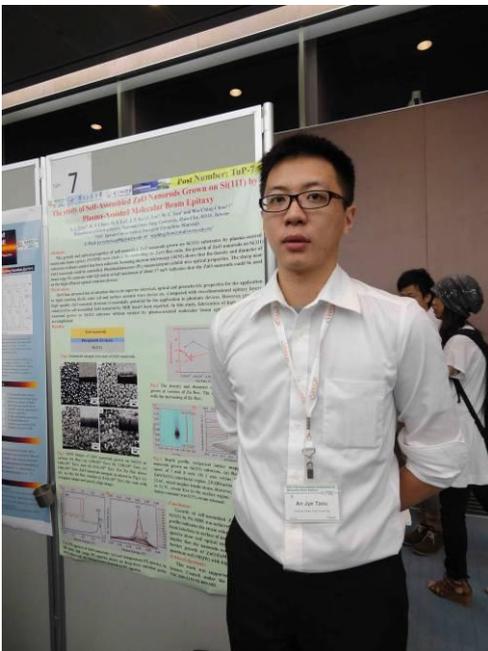
本次參加研討會要感謝國科會的補助，讓本人與兩位學生有機會可以參與研討會。研討會的參與對學生不論在研究領域或是溝通技巧上都有極大的助益，汲取這次經驗後，對學生的研究或是簡報能力作必要性的修正，期望能再下一次的研討會中兩位學生能展現更佳的研究及簡報能力。



指導教授 周武清教授



博士生 簡崑峰



博士生 鄒安傑

四、參考文獻

- [1] S. Tarucha, et al, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3613
- [2] N. Yasuoka, et al, J. Lightwave Tech. 30 (2012) 68
- [3] Q. O. Hu, et al, Phys. Rev. B 84 (2011) 085306

- [4] S. Ohya, et al, Phys. Rev. B 75 (2007) 155328
- [5] S. Ohya, et al, Phys. Rev. Lett. 104 (2010) 167204
- [6] S. Ohya, et al, Appl. Phys. Lett. 96 (2010) 052505
- [7] H. Winter, et al, Progress in Surface Science 86 (2011) 169
- [8] C. A. Lin, et al, Appl. Phys. Lett. 98 (2011) 062108
- [9] P. Chang, et al, Appl. Phys. Express 4 (2011) 114202
- [10] D. Rudolph, et al, Nano Lett. 11 (2011) 3848
- [11] V. G. Dubrovskii, et al, Technical Physics Letters 37 (2011) 53

國科會補助計畫衍生研發成果推廣資料表

日期:2013/07/11

| | |
|-----------|---|
| 國科會補助計畫 | 計畫名稱: 子計畫三:北區薄膜磊晶與分析 |
| | 計畫主持人: 周武清 |
| | 計畫編號: 100-2119-M-009-003- 學門領域: 新穎材料核心設施-物理 |
| 無研發成果推廣資料 | |

100 年度專題研究計畫研究成果彙整表

| 計畫主持人：周武清 | | 計畫編號：100-2119-M-009-003- | | | | 計畫名稱：尖端晶體材料製備與分析核心設施計畫--子計畫三：北區薄膜磊晶與分析 | |
|-----------|-----------------|--------------------------|-----------------|------------|------|--|--|
| 成果項目 | | 量化 | | | 單位 | 備註（質化說明：如數個計畫共同成果、成果列為該期刊之封面故事...等） | |
| | | 實際已達成數（被接受或已發表） | 預期總達成數（含實際已達成數） | 本計畫實際貢獻百分比 | | | |
| 國內 | 論文著作 | 期刊論文 | 0 | 0 | 100% | 篇 | |
| | | 研究報告/技術報告 | 0 | 0 | 100% | | |
| | | 研討會論文 | 0 | 0 | 100% | | |
| | | 專書 | 0 | 0 | 100% | | |
| | 專利 | 申請中件數 | 0 | 0 | 100% | 件 | |
| | | 已獲得件數 | 0 | 0 | 100% | | |
| | 技術移轉 | 件數 | 0 | 0 | 100% | 件 | |
| | | 權利金 | 0 | 0 | 100% | 千元 | |
| | 參與計畫人力 （本國籍） | 碩士生 | 0 | 0 | 100% | 人次 | |
| | | 博士生 | 0 | 0 | 100% | | |
| | | 博士後研究員 | 0 | 0 | 100% | | |
| | | 專任助理 | 0 | 0 | 100% | | |
| 國外 | 論文著作 | 期刊論文 | 51 | 51 | 100% | 篇 | |
| | | 研究報告/技術報告 | 0 | 0 | 100% | | |
| | | 研討會論文 | 30 | 30 | 100% | | |
| | | 專書 | 0 | 0 | 100% | 章/本 | |
| | 專利 | 申請中件數 | 0 | 0 | 100% | 件 | |
| | | 已獲得件數 | 0 | 0 | 100% | | |
| | 技術移轉 | 件數 | 0 | 0 | 100% | 件 | |
| | | 權利金 | 0 | 0 | 100% | 千元 | |
| | 參與計畫人力 （外國籍） | 碩士生 | 11 | 11 | 100% | 人次 | |
| | | 博士生 | 9 | 9 | 100% | | |
| | | 博士後研究員 | 3 | 3 | 100% | | |
| | | 專任助理 | 2 | 2 | 100% | | |

| | |
|---|--|
| <p style="text-align: center;">其他成果</p> <p>(無法以量化表達之成果如辦理學術活動、獲得獎項、重要國際合作、研究成果國際影響力及其他協助產業技術發展之具體效益事項等，請以文字敘述填列。)</p> | |
|---|--|

| | 成果項目 | 量化 | 名稱或內容性質簡述 |
|---|-----------------|----|-----------|
| 科 教 處 計 畫 加 填 項 目 | 測驗工具(含質性與量性) | 0 | |
| | 課程/模組 | 0 | |
| | 電腦及網路系統或工具 | 0 | |
| | 教材 | 0 | |
| | 舉辦之活動/競賽 | 0 | |
| | 研討會/工作坊 | 0 | |
| | 電子報、網站 | 0 | |
| | 計畫成果推廣之參與(閱聽)人數 | | |

國科會補助專題研究計畫成果報告自評表

請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況、研究成果之學術或應用價值（簡要敘述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性）、是否適合在學術期刊發表或申請專利、主要發現或其他有關價值等，作一綜合評估。

1. 請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況作一綜合評估

達成目標

未達成目標（請說明，以 100 字為限）

實驗失敗

因故實驗中斷

其他原因

說明：

2. 研究成果在學術期刊發表或申請專利等情形：

論文： 已發表 未發表之文稿 撰寫中 無

專利： 已獲得 申請中 無

技轉： 已技轉 洽談中 無

其他：（以 100 字為限）

3. 請依學術成就、技術創新、社會影響等方面，評估研究成果之學術或應用價值（簡要敘述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性）（以 500 字為限）

本計畫『尖端晶體材料製備與分析核心設施計畫—子計畫三：北區薄膜磊晶與分析』主要整合朱英豪教授的功能性氧化物原子工作坊及周武清教授的節能及磁性半導體薄膜磊晶研究中心成立北部薄膜磊晶與分析核心設施。目的是結合國內外頂尖的研究團隊，共同開發尖端薄膜材料及分析其結構與物理特性，以創造傑出研究成果達到國際領先的地位，並協助國內奈米電子與節能產業發展及推動我國節能科技。我們已建立一套二六族半磁性半導體的分子束磊晶系統核心設施，目前架設之分子束材料包括碲、硒、鎂、錳、鋅、鎵原子源及氧離子源。本研究團隊也陸續開創新的二六族化合物半導體材料，例如於藍寶石或矽基板上成長氧化鎵鋅和氧化錳鋅化合物半導體，同時搭配半導體光頻譜技術研究其新穎的光電物理特性。

並進一步利用國科會多年來補助建立之雷射分子束氧化物磊晶平台之先進材料成長優勢，開發具有多元功能性質之多層薄膜，異質介面與新穎奈米結構。目前此平台持續提供高品質之氧化物磊晶薄膜於國內外超過 50 個研究團體使用，本計劃執行期間，重要成果包含於 Nature Communication 之期刊發表，其他更包含如 Advanced Material, ACS Nano, Physical Review Letters, Applied Physical Letters 等頂級國際期刊之發表，以及兩篇由國際期刊知名編輯直接邀稿之邀請論文。成果豐碩，平台功能已達世界級之水準。此外，亦有許多公司廠商與本研究團隊合作研發下一代氧化物電子元件，無論在人才訓練上與工業應用發展皆具有極大之影響潛力。

