

國立台灣師範大學物理研究所碩士論文

指導教授：駱芳鈺

脈衝雷射蒸鍍法製備氧化釷鋅薄膜的探討：

結構、光學與磁性研究

Study of Zinc Holmium Oxide Thin Films Grown by

Pulsed-Laser Deposition:

Structural, Optical, and Magnetic Properties

研究生：蔡承佑 撰

中華民國 103 年 7 月

## 致謝

兩年很快地就過去，初到台北的我，徬徨的心情遲遲不能安穩下來，一路雖然跌跌撞撞，卻有幸能得到許多人的幫助。

首先要感謝的是我的指導老師駱芳鈺，老師對學生的照顧就好像是自己家人一樣，不僅是學業研究，連日常生活也都是處處關心，還記得有次在實驗室情緒崩潰，老師馬上伸出的援手令人倍感窩心，此情絕非三言兩語可以說完，但請讓我再說一次，謝謝老師！特別感謝口試委員陳銘堯老師、劉達人博士及邱顯智老師，謝謝委員老師們給予我論文上的指導。東華大學奈米中心的林政文先生以及成功大學貴儀中心的李民楷博士，感謝你們對於我研究上極大的幫忙，甚至還要承受我的每天的電話以及郵件的轟炸。

再來感謝帶著我學習的莊桓嘉、密修誌學長，實驗機台技術的學習以及薄膜成長參數甚至是學科的考古題，都是靠學長們的大力支援。另外我也認為，實驗室的氣氛可以這麼開心，學長們絕對要負很大的責任！

我實驗室的夥伴們丁一介、謝宗均，宗均感謝您的 AFM 支援！雖然對你來講可能只是小菜一壘；一介很遺憾的 XRD 一直不工作，不然你真的認真的拉！還有一位最能打的黃凱雋同學，不管研究還是打架你的戰鬥力起碼也有二十萬，僅僅是默默聽你講就感覺我學到超多東西啦！

徬徨的心靈總要找個慰藉，人生地不熟的我，打開通訊軟體總是固定騷擾著一群人，阿良、小排、阿華、朱朱、阿宏、小鬼、齊牙、Hank，還有 02 級的學弟妹阿斌、奇旻、小葵、Aki，這群人都不會想刪好友，太感動了！

最後很重要，我的家人，感謝你們給了我很好的成長環境。許多人說”書不是為爸媽唸的”，但我想說，為爸媽唸不好嗎？我想給家人更好的生活，我想為了家人而努力。感謝我的大叔叔，我進研究所的暑假你居然先離開了，來不及讓你看見我的榮耀，但我不會忘記你。

再次真摯的感謝以上所有的人，有你們的陪伴才有今日的我。

## 摘要

利用脈衝雷射沉積法製備氧化鋅摻鈦薄膜，鈦的原子莫耳濃度介於 3~30% 之間，沉積於 *c* 方向的藍寶石基板。鍍膜環境氧氣壓力為  $3 \times 10^{-2}$  mbar，基板溫度為 750°C。部分樣品在溫度 650°C 進行一小時的退火。拉曼散射光譜顯示僅有濃度 5% 退火處理後的 Ho 樣品產生合金相。光致螢光光譜能將大部分的樣品分析出鋅空缺、鋅間隙以及鋅錯位的缺陷發光訊號，而整體發光強度隨著 Ho 摻入濃度的上升而增強。所有樣品在 5K 及 300K 外加磁場下的量測下表現皆為順磁性。

關鍵字：稀磁性半導體、脈衝雷射沉積法、氧化鋅、鈦

## Abstract

Pulsed-laser deposition (PLD) was applied to grow holmium-doped ZnO (Ho:ZnO) thin films on *c*-sapphire substrate with different holmium(Ho) concentrations. The Ho doping concentration ranges between 3% and 30%. The oxygen pressure of crystal growth is  $3 \times 10^{-2}$  mbar and the substrate temperature is 750°C. Half of the samples are thermally annealed treatment at 650°C for an hour. The Raman-scattering spectroscopy reveals that there is no secondary phase except Zn<sub>0.95</sub>Ho<sub>0.05</sub>O after annealing. Photoluminescence spectra of most of the samples consist of zinc vacancy, zinc interstitial and antisite zinc defect emissions, and the overall intensity increases monotonically with Ho density. The *m-H* curves show that all samples are paramagnetic at 5K and 300K.

key word : DMS, PLD, ZnO, Ho

## 目錄

<b>Chapter 1</b>	<b>序論</b> .....	<b>1</b>
<b>Chapter 2</b>	<b>背景知識</b> .....	<b>2</b>
2.1	氧化鋅(ZnO)、鈦(Ho)與藍寶石基板(Sapphire)性質 .....	2
2.2	脈衝雷射蒸鍍法(Pulsed Laser Deposition,PLD) .....	2
2.2.1	原理 .....	2
2.2.2	PLD 鍍膜系統.....	3
2.3	光致螢光(Photoluminescence,PL) .....	5
2.3.1	基本原理 .....	5
2.3.2	實驗過程 .....	8
2.4	拉曼散射光譜(Raman-scattering Spectroscopy) .....	9
2.5	X 射線光電子能譜(XPS).....	11
2.6	超導量子干涉磁量儀(SQUID magnetometer).....	12
2.7	磁性簡介.....	13
<b>Chapter 3</b>	<b>實驗過程</b> .....	<b>15</b>
3.1	鍍膜條件.....	15
3.2	靶材製作.....	16
3.3	鍍膜步驟.....	16
<b>Chapter 4</b>	<b>結果與討論</b> .....	<b>17</b>
4.1	成份分析(XPS) 與鍍膜速率分析 .....	17
4.1.1	成分分析 .....	17
4.1.2	鍍膜速率分析 .....	18
4.2	拉曼分析.....	20
4.3	光學特性.....	22
4.3.1	變溫光譜 .....	22
4.3.2	T = 300K 時各薄膜的比較.....	28
4.3.3	T = 20K 時各薄膜的比較.....	29
4.3.4	譜線分析 .....	30

4.4 磁性分析 .....	31
4.4.1 低溫(5K)與室溫(300K)m-H 結果討論 .....	31
4.4.2 場冷(FC)與零場冷(ZFC)m-T 結果討論 .....	35
<b>Chapter 5 結語與未來展望 .....</b>	<b>38</b>
參考資料 .....	39

# Chapter 1 序論

自旋電子學(spintronics)，自從 1988 年巨磁阻 (GMR)被發現後，近年來很受到很多人的矚目。稀磁性半導體(Diluted magnetic semiconductor, DMS)，透過摻入少量的過渡金屬元素於半導體內，使其產生自發性的磁矩，讓材料同時擁有半導體以及磁性的特性，我們期望能利用這種單一的自旋電子元件，去控制電子的自旋跟電荷狀態，藉以增大其應用範圍。

理想的電子自旋元件，我們期望能夠在室溫下工作，因此找出居禮溫度高於室溫的稀磁性薄膜材料就成為重要的研究方向。2000 年 T. Diet, et al. 在 Science 的理論中[1]提到，將 Mn 摻入 ZnO 跟 GaN 等 p 型半導體中，在載子濃度  $3.5 \times 10^{20}/\text{cm}^3$  且摻雜濃度 5% 的條件之下，計算出 ZnO 及 GaN 的居禮溫度能夠高於室溫。爾後這兩種材料就成為稀磁性半導體的研究大宗。因此氧化鋅 (ZnO)不僅是在光電元件中被寄予期望，電子自旋元件亦是具有潛力的材料。

本論文探討利用脈衝雷射蒸鍍法(Plused Laser Deposition,PLD)，去沉積製備摻雜不同濃度的鈹(Holmium)元素的氧化鋅薄膜於 c 方向的藍寶石基板 (c-sapphire)上，主要分析討論薄膜的結構特性、組成比例、光學以及磁性。

# Chapter 2 背景知識

## 2.1 氧化鋅(ZnO)、釹(Ho)與藍寶石基板(Sapphire)性質

氧化鋅(ZnO)為 n-type 的寬能隙半導體材料，室溫下能隙約 3.37eV，熔點約為 2250K，屬於六方晶系(hexagonal closed packed, HCP)的纖鋅礦結構(Wurtzite structure)，晶格常數為  $a = 3.250 \text{ \AA}$ ， $c = 5.207 \text{ \AA}$ ，一個 Zn 原子和旁邊四個氧原子構成一個正四面體結構，此結構具有六方對稱，且無對稱中心[2]、[3]，具有壓電材料的特性，室溫時粉末材料為白色，高溫則略帶黃色。

氧化鋅薄膜為透明材料，由於氧化鋅的寬能隙，使得在可見光區段可以擁有高穿透率，且容易透過摻雜不同元素改變其電性，低成本又好保存的特性，諸多優點在光電領域中很受大家的關注[4]。

釹(Holmium, Ho)原子序為 67，為稀土族鑰系元素，原子量為 164.930，熔點為 1734K，擁有順磁性，磁矩為(10.6 $\mu_B$ )是自然存在的元素中第二高的(第一為 Dy)，文獻指出在 19K 以下發現具有鐵磁性[5]。

藍寶石基板也是屬於六方晶系的結構，其晶格常數  $a = 4.76 \text{ \AA}$ ， $c = 12.993 \text{ \AA}$  [6]。

## 2.2 脈衝雷射蒸鍍法(Pulsed Laser Deposition,PLD)

### 2.2.1 原理

脈衝雷射蒸鍍法是利用高能量的脈衝雷射光，經過聚焦後打在靶材表面，使材料表面瞬間被激發跟汽化轉變成電漿，再拿一塊基板攔截住這些電漿，而達到靶材上的物質沉積於基板上。此系統的工作模式通常會在超高真空下或是佐以不同的氣體壓力背景下來執行，在此論文中我們以氧氣環境為工作條件。



此鍍膜系統的好處是由於雷射的功率極高，靶材表面還未到達熱平衡瞬間就被完全汽化，因此電漿的比例幾乎跟靶材相近[7]。其工作機制[8]如下圖 2-1: 期各個過程隨著脈衝雷射不斷地打入而重複交疊進行。

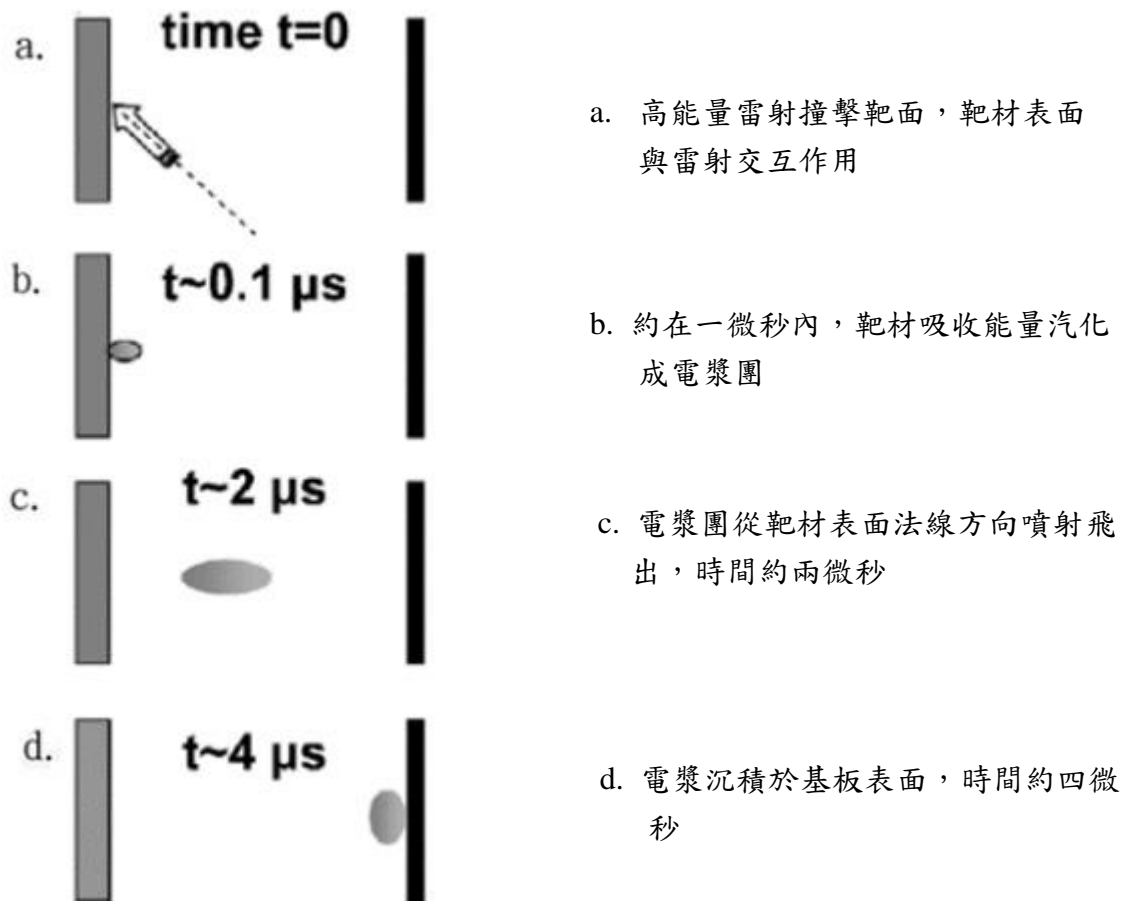


圖 2-1 PLD 工作機制

### 2.2.2 PLD 鍍膜系統

本實驗室的 PLD 鍍膜系統，大致可分為脈衝雷射、高真空腔體與抽氣設備三個部分，脈衝雷射為 LOTIS TII，型號 LS-2147 的  $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$  雷射，使用的光為 1064nm 的四倍頻 266nm，重複頻率為 10Hz。

高真空腔體由國家實驗研究院儀器科學技術研究中心製造的，不鏽鋼材質，透鏡焦距為 30cm，靶材與基板距離為 5cm。

抽氣設備由機械幫浦和渦輪幫浦組成，大氣環境下封閉腔體，由機械幫浦先抽至  $10^{-3}$  mbar 等級，再啟動渦輪幫浦將真空度提高到  $8 \times 10^{-7}$  mbar 才開始進行實驗。

下圖為本實驗室 PLD 系統的示意圖，雷射經透鏡聚焦成一點打在靶材上。反射鏡由步進馬達和程式控制，改變入射點的位置，以免雷射持續打在靶材上同一點，造成靶材被擊穿損毀。加熱棒經由控溫面板可以調整基板的工作溫度。腔體的工作環境壓力可以由流量控制器設定氣體的流通量，輔以幫浦閥門大小，使腔內氣體壓力達到動態平衡。

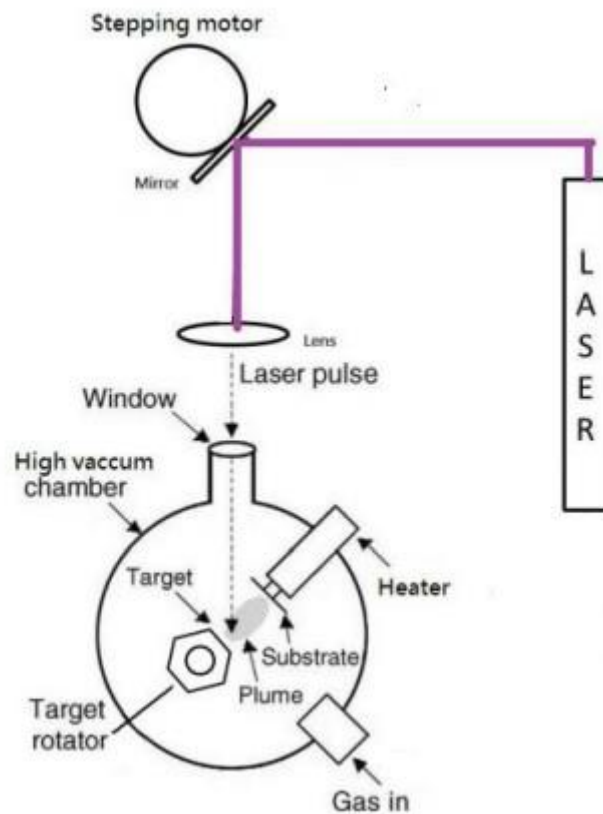


圖 2-2 PLD 設備示意圖

## 2.3 光致螢光(Photoluminescence,PL)

### 2.3.1 基本原理

光致螢光為一種非破壞性的檢測技術，主要使樣品吸收外在較高能量的光源，若原本價帶中的電子被激發躍至較高的導帶能階，則價帶就會產生一個電洞，假使此電子以釋放出電磁輻射的方式與電洞重新複合，則此電磁輻射我們就稱之為樣品的螢光，透過判讀樣品的螢光光譜，可以來了解材料的構造。半導體材料的發光主要可以分為兩類，本質發光與非本質發光。本質發光為材料本身的特性；非本質發光通常是含有缺陷的發光。以下是幾種半導體常見的發光介紹[10]

#### 本質發光:

##### 1. 導帶到價帶發光(Band to band, BB)

躍遷至導帶的電子以輻射的形式重新與價帶的電洞復合，此導帶與價帶的能量差距就是材料的能隙(band gap)。

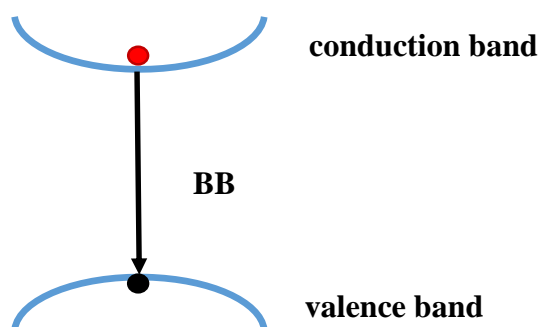


圖 2-3 導帶價帶發光

## 2. 自由激子發光(Free exciton, FX)

導帶的電子與價帶的電洞以庫倫力結合，形成一個較穩定的束縛態，稱之為自由激子。此電子與電洞復合後就是自由激子發光。

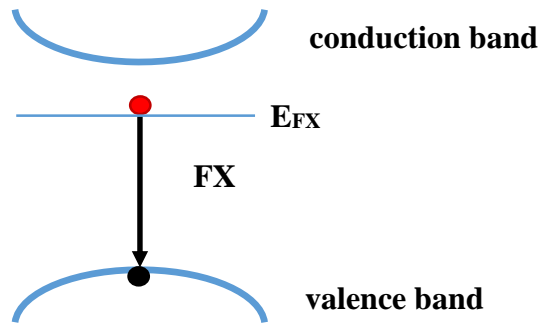


圖 2-4 自由激子發光

### 非本質發光:

#### 1. 束縛激子發光(Bound exciton, BX)

自由激子與材料中的雜質產生交互作用會形成束縛激子。以施子雜子為例，電子會掉落低一點的能階，電子電洞再復合發光，此種稱為施子束縛激子發光(donor-bound exciton,  $D^0X$ )。

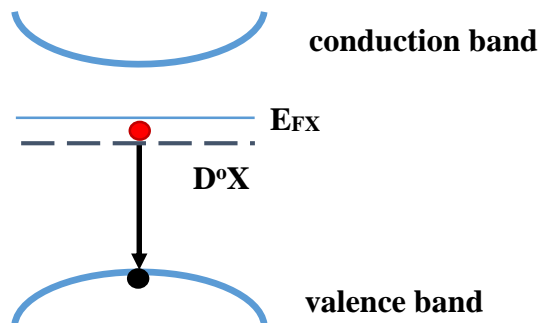


圖 2-5 施子束縛激子發光

## 2. 施子能階對電洞發光(Donor level to hole, $D^0h$ )

因材料含有雜質，而導帶下方產生一能階，稱為施子能階，其能階高低會因為雜質的不同而有所不同。當導帶的電子落至施子能階後，再與價帶的電洞復合發光。

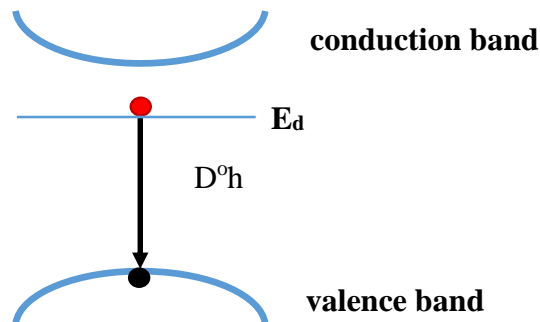


圖 2-62 施子能階對價帶發光

## 3. 電子對受子能階發光(Electron to acceptor level, $eA^0$ )

因材料含有雜質，而價帶上方產生一能階，稱為受子能階，其能階高低會因為雜質的不同而有所不同。當導帶的電子與受子能階的電洞復合發光，則稱為  $eA^0$  發光。

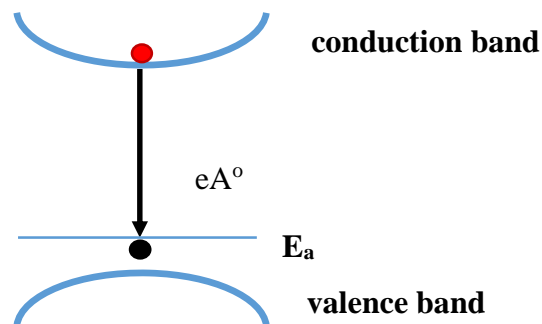


圖 2-73 電子對受子能階發光

#### 4. 施子受子對發光(Donor acceptor pair, D<sup>0</sup>A<sup>0</sup>P)

受到多種雜質影響，導帶下方出現施子能階，價帶上方出現受子能階。當施子能階的電子與受子能階的電洞復合時，發出的光稱之為 D<sup>0</sup>A<sup>0</sup>P。

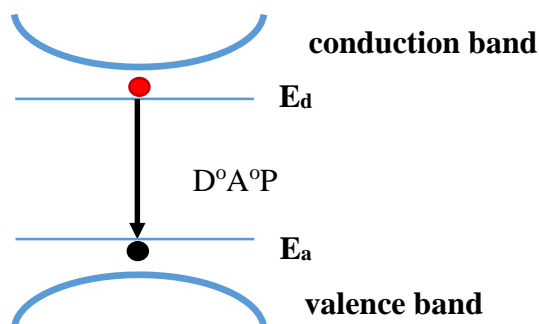


圖 2-8 施子受子對發光

ZnO 常見的缺陷有下列幾種:氧空缺( $V_O$ )、鋅空缺( $V_{Zn}$ )、鋅間隙( $Zn_i$ )、氧間隙( $O_i$ )與氧錯位( $O_{Zn}$ )。其在 300K 下的螢光位置分別 1.62 eV、3.06eV、2.9eV、2.28eV、2.38eV，而能隙位置為 3.36eV[11][12][13]。

### 2.3.2 實驗過程

實驗的裝置如圖 2-13，激發的光源為波長 325nm He-Cd 雷射，開機待其功率穩定，才開始進行量測。雷射光源先經截光器(Chopper)過濾電子雜訊以及透鏡聚焦後才打入樣品，樣品被激發出螢光後，經過兩個透鏡的聚焦入射光譜儀(spectrometer)內，光譜儀利用分光儀將螢光分光後，經光電倍增管(photomultiplier tube)以及鎖向放大器(Lock-in amplifier)放大轉換訊號後，由電腦紀錄，以繪圖軟體將光譜圖繪出。

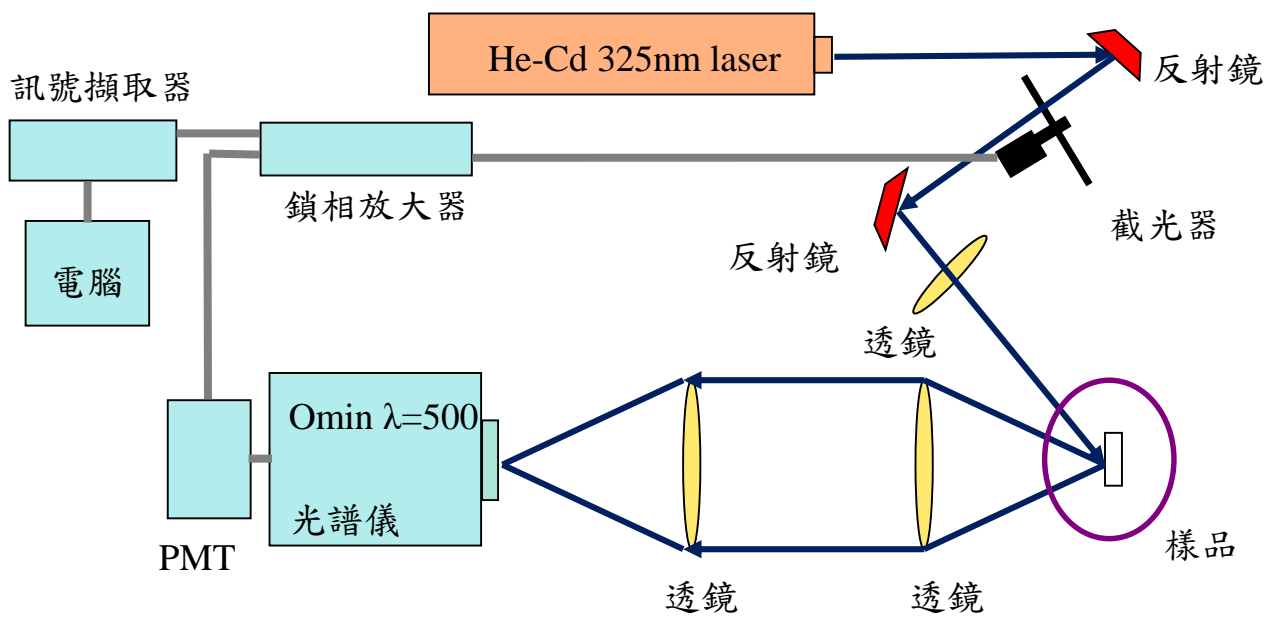


圖 2-9 PL 裝置示意圖

## 2.4 拉曼散射光譜(Raman-scattering Spectroscopy)

當一入射光打入樣品，其散射光的頻率與原先並無不同，代表入射的光子與被碰撞的樣品分子行彈性碰撞，兩者並無能量的交換，此種現象稱為雷利(Rayleigh)散射；若入射光子與被碰撞的分子有些許能量上的交換，其散射光的能量不同於入射光，我們稱此現象為拉曼(Raman-scattering)散射。

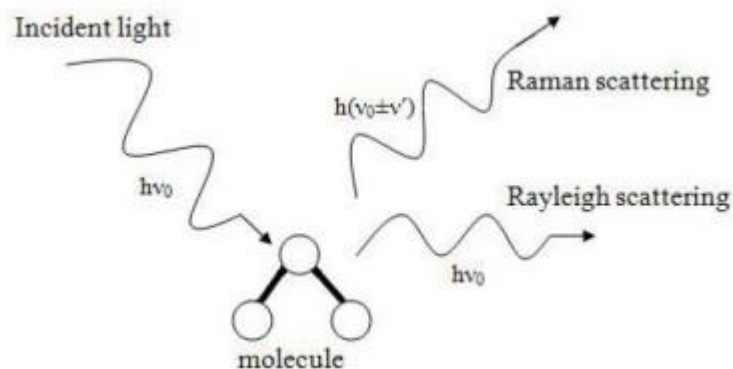


圖 2-10 雷利和拉曼散射模式示意圖

基於能量守恆，入射光子若給於撞擊的分子部分能量，則其散射光的能量會小於入射光，為 Stokes shift；反之，若是入射光子從被撞擊的分子獲得能量，則散射光的能量會大於入射光，頻率就相對較低，此一改變為 Anti-Stokes shift。

整理如下，基於能量守恆定律：

**Stokes scattering** :  $E'=h(\nu_0-\Delta\nu) = h\nu_1$

**Anti-Stokes scattering** :  $E''=h(\nu_0+\Delta\nu) = h\nu_2$

其中 $\nu_0$ 為入射光子頻率，而 $\nu_1$ 及 $\nu_2$ 分別為 Stokes 與 Anti-stokes 散射光子頻率。

聲子為晶體震盪的量子化，氧化鋅有八種振動模式：

**A<sub>1</sub>(LO)、 A<sub>1</sub>(TO)、 B<sub>1</sub>(low)、 B<sub>1</sub>(high)、 E<sub>1</sub>(LO)、 E<sub>1</sub>(TO)、 E<sub>2</sub>(low)、 E<sub>2</sub>(high)**

其中 A<sub>1</sub>(LO)、 A<sub>1</sub>(TO)、 E<sub>1</sub>(LO)、 E<sub>1</sub>(TO)、 E<sub>2</sub>(low)、 E<sub>2</sub>(high)可以形成不連續的 Raman 散射光譜，而 B<sub>1</sub>(low, high)屬於光學靜止(silent)模式，在拉曼散射光譜中是無法被觀察到的。A<sub>1</sub>和 E<sub>1</sub> 模態為兩個氧原子與兩個鋅原子行反向運動；B<sub>2</sub>與 E<sub>2</sub> 則分為高能量與低能量，分別標示為 B<sub>1</sub>(low)、 B<sub>1</sub>(high)、 E<sub>2</sub>(low)、 E<sub>2</sub>(high)，high 為氧原子在振動，鋅原子不動；反之，鋅原子振動而氧原子不動為 low。下表參考文獻為拉曼散射光譜結果，將各種光學聲子的拉曼散射能量列於表[14]。其中 TO 表示橫向光頻聲子(transverse optical phonon)，LO 則表示縱向光頻聲子(longitudinal optical phonon)。

Symmetry	Raman Spectroscopy(cm <sup>-1</sup> )	Raman Spectroscopy(meV)
A <sub>1</sub> -TO	378,379,380	47
E <sub>1</sub> -TO	407,409,410,413	50
A <sub>1</sub> -LO	574,576,579	71
E <sub>1</sub> -LO	583,587,588,591	72
E <sub>2</sub> -low	98,99,101,102	12
E <sub>2</sub> -high	437,438,444	54
B <sub>1</sub> -low		
B <sub>1</sub> -high		

圖 2-114 氧化鋅聲子拉曼光譜能量



大致上氧化鋅的特徵值由能量為 101、380、407、437、574、583 $\text{cm}^{-1}$ ，而藍寶石基板值為 378、417、430、576、645、750 $\text{cm}^{-1}$ 。本論文採用的雷射為 532nm，由 c 軸方向入射，沿著 c 軸方向收取散射光，此實驗方法在 Raman shift 僅測到  $A_1(\text{LO})$ 和  $E_2(\text{high})$ 的振動模式[15]。

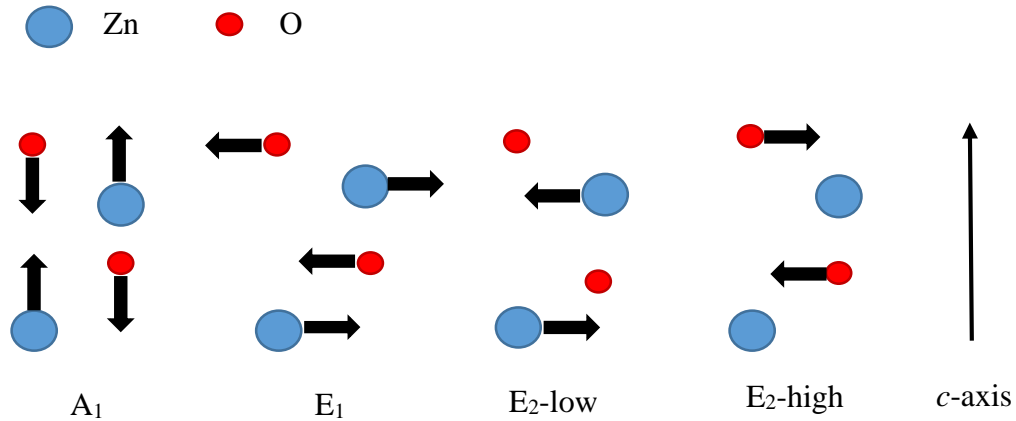


圖 2-12 ZnO 拉曼光譜各振動模式示意圖

## 2.5 X 射線光電子能譜(XPS)

XPS 常被用來進行表面成分元素的量測分析，量測原理為利用 X 射線去激發原子或分子的內層電子，而這些被光游離而突破束縛能的自由電子稱為光電子(photoelectron)，藉由偵測其光電子的能量，透過下列公式分析其材料的束縛能能量分佈曲線，可獲得該材料的組成成分。

$$BE = h\nu - (E_d + \Phi)$$

其中 BE:原子或分子內的電子束縛能(Binding Energy)

$h\nu$ :X 光光源能量

$E_d$ :偵測器所測得之光電子能量

$\Phi$ :偵測器的功函數

透過窄能譜圖可更了解各元素特徵峰位置與強度，由這些窄能譜圖的特徵峰值強度與相對應元素敏感因子可簡單地計算出各元素原子百分比。

$$C_x = \frac{n_x}{\sum_i n_i} = \frac{I_x/F_x}{\sum_i I_i/F_i}$$

其中 $I_i$ 為元素 $i$ 之光電子特徵峰強度(Area)， $F_i$ 為元素 $i$ 之敏感因子(Sensitivity Factor)。

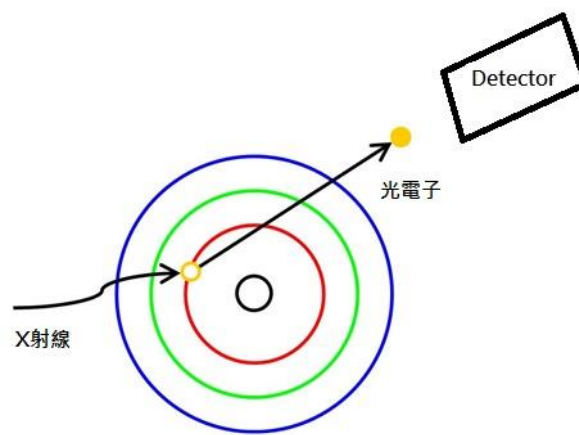


圖 2-13 XPS 工作示意圖

## 2.6 超導量子干涉磁量儀(SQUID magnetometer)

超導量子干涉儀(Superconducting Quantum Interference Device magnetometer, SQUID magnetometer)主要利用兩塊約瑟芬元件並聯組成的超導環來量測材料磁場大小的變化。約瑟芬元件係由兩塊超導體中間夾著厚度僅由數個 Å 薄的絕緣體組成。此絕緣層對電子來說是一個位能障礙，當一方超導體內的電子對，經由穿隧效應穿過絕緣體到達另一方時，此種電流會產生一個相位差稱為約瑟芬電流(Josephson current)。

當超導環內部磁通量發生變化，超導電流會發生改變，兩個超導電流耦合會發生干涉，所以超導電流及元件兩端電壓產生變化，將電壓值讀出換算成磁通量即可測到其磁場的大小。

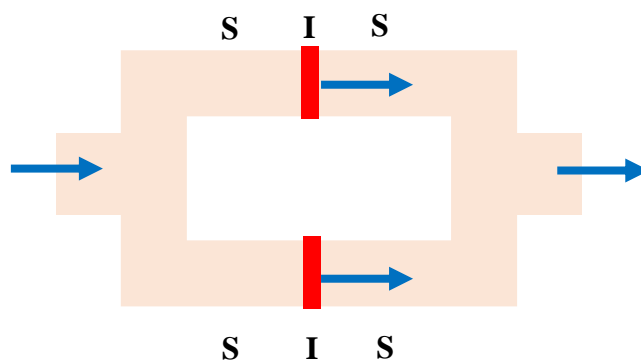


圖 2-14 超導環:由兩個約瑟芬元件組成

## 2.7 磁性簡介

19 世紀末，Zeeman 發現外加磁場下的原子光譜會產生分裂，爾後人們便對原子磁矩展開研究。由原子的結構可知，原子磁矩的貢獻來源有兩項，一是電子繞著原子核的軌道(orbital)運動；一是電子本身的自旋(spin)。

我們常以磁化率  $\chi$ (magnetic susceptibility)來描述材料的磁性現象，

$$\chi = M/H$$

其中  $M$  為磁化強度(magnetization),單位體積的磁矩； $H$  為磁場(magnetic field)。

依照磁化率的大小，磁性材料的大概可以分為下列幾項：

(a). 順磁性(Paramagnetism)：

$\chi$  為數值較小的正數，約為  $10^{-5}$ 。未外加磁場下，磁矩呈現混亂排列，總和磁矩為零；給予一外加磁場，則磁矩傾向於磁場方向偏轉。

(b). 反磁性(Diamagnetism)：

$\chi$  為數值較小的負數，約為  $-10^{-5}$ 。大部分的材料都為此類，總和磁矩為零，外加一磁場時，材料會感應出與外加磁場方向相反的磁矩。

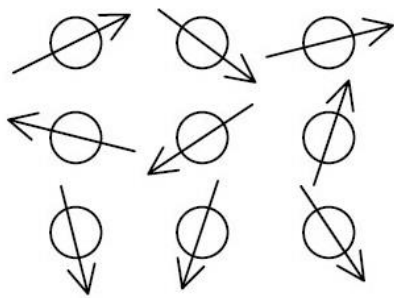
(c). 鐵磁性(Ferromagnetism)：

$\chi$  為一較大的正數。鐵(Fe)、鈷(Co)、鎳(Ni)就是典型的鐵磁性材料。溫度在

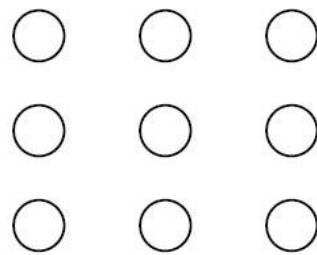
低於居禮溫度(Curie Temperature,  $T_c$ )時，無外加磁場也會有自發性的磁矩；溫度高於  $T_c$  時，則呈現順磁行為。

(d). 反鐵磁性(Anti-ferromagnetism)：

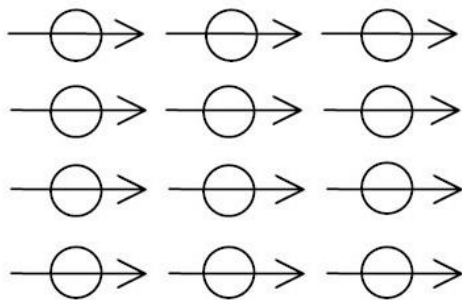
$\chi$ 為一很小的正數。溫度在高於尼爾溫度(Neel Temperature,  $T_N$ )時，磁化的表現會類似順磁性；溫度低於 $T_N$ 時，相鄰磁矩因耦合作用會呈現反向平行的排列，其磁化率及總和磁矩下降，於臨界溫度 $T_N$ 時，磁化率 $\chi$ 為最大值。



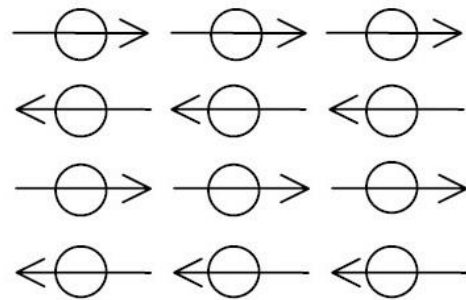
(a) 順磁性



(b) 反磁性



(c) 鐵磁性



(d) 反鐵磁性

圖 2-155 不同磁性的磁矩排列方式

# Chapter 3 實驗過程

## 3.1 鍍膜條件

本論文是討論以脈衝雷射沉積法備製的氧化鋅摻鈦薄膜，除了本身靶材濃度的改變以及基板種類，PLD 系統能改變薄膜成長品質的因素也有許多，如：腔體真空鍍、鍍膜時的氣體及壓力、基板沉積溫度、基板與靶材的距離、雷射光的波長及功率、雷射聚焦的強度、脈衝頻率以及沉積時間，以上多種變因，皆會影響樣品在光、磁、電性的表現。我們想探討摻入元素對氧化鋅薄膜造成的磁性影響，所以先從本質發光較強的成長條件著手研究。以下是我們設定的鍍膜條件：

### 靶材濃度與基板選擇：

選用氧化鋅摻鈦，鈦原子莫爾濃度為 3、5、10 以及 15%，基板部分則是選用 *c* 方向的 5mm×5mm 藍寶石基板(*c*-sapphire)。

### 脈衝雷射沉積環境：

固定變因：1. 基板到靶材距離 5cm

2. 基板沉積溫度 750°C

3. 沉積氣體為  $3 \times 10^{-2}$  mbar 的氧氣

4. 薄膜厚度 150nm

5. 雷射聚焦後能量密度為  $2.9 \text{ J/cm}^2$

控制變因：1. 沉積結束直接真空降溫

2. 沉積結束進行退火處理環境為 180mbar 的氧氣壓力，退火溫度為 650°C，退火時間一小時。

## 3.2 靶材製作

我們使用 99.999% 高純度的氧化鋅粉末和 99.99% 氧化鈦( $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ) 粉末(淡橘色)來製作靶材，步驟如下：

1. 計算好比例(Ho 原子莫爾濃度為 3、5、10 及 15%)並使用電子秤量測重量
2. 將粉末置入藥鉢中研磨 30 分鐘，使其混合均勻
3. 將混合均勻粉末倒入模具中
4. 利用油壓機，使用 2000 磅的力道將粉末壓製成直徑 2cm 的圓錠
5. 圓錠放入管狀高溫爐，於攝氏 1000 度，大氣下燒結 15 小時

## 3.3 鍍膜步驟

1. 先將基板以丙酮、酒精及去離子水分別於超音波震盪機清洗 5 分鐘
2. 將清洗吹淨的基板用銀膠黏在套筒上，靶材置於靶材座上
3. 將套筒放入加熱棒，並鎖上靶材座
4. 抽真空至  $8 \times 10^{-7}$  mbar
5. 通入氧氣並以渦輪閥門大小控制氧氣壓力穩定於  $3 \times 10^{-2}$  mbar
6. 開始脈衝雷射，調整光路以及雷射功率並暖機 20 分鐘，待能量穩定
7. 開啟反射鏡的步進馬達進行預鍍，使雷射於靶材上繞圓，將靶材表面雜質清除
8. 計算鍍膜時間，以控制厚度在 150nm
9. 鍍膜完畢，選擇直接真空降溫或溫度  $650^\circ\text{C}$ 、氧氣壓力 180mmbar 環境下退火一小時

# Chapter 4 結果與討論

## 4.1 成份分析(XPS) 與鍍膜速率分析

### 4.1.1 成分分析

我們想要了解氧化鋅摻鈦的配方比例與薄膜的實際濃度有無差異，因此利用 XPS 來進行濃度的測定。圖 4-1 為 XPS 的測量結果分別為 Zn2p<sup>1</sup> 與 Zn2p<sup>3</sup>;圖 4-2 為 Ho4d<sup>3</sup>、Ho4d<sup>5</sup>。可以明顯地看出，Zn 的強度隨著配方濃度的上升而減少；而 Ho 的強度則隨著濃度上升而提高。

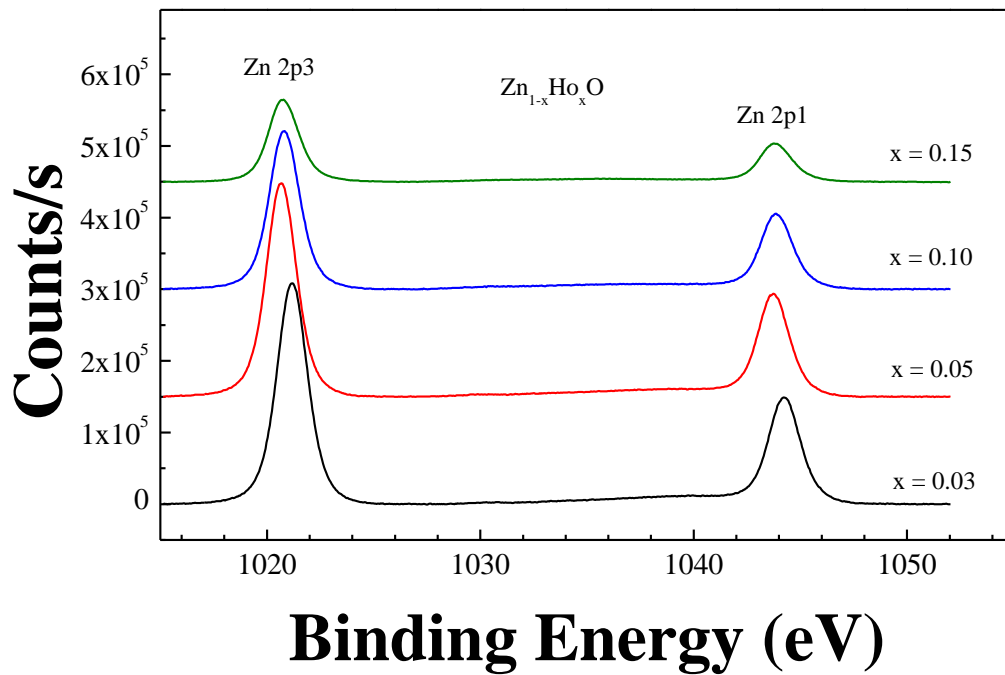


圖 4-1 Zn2p 的窄能譜圖

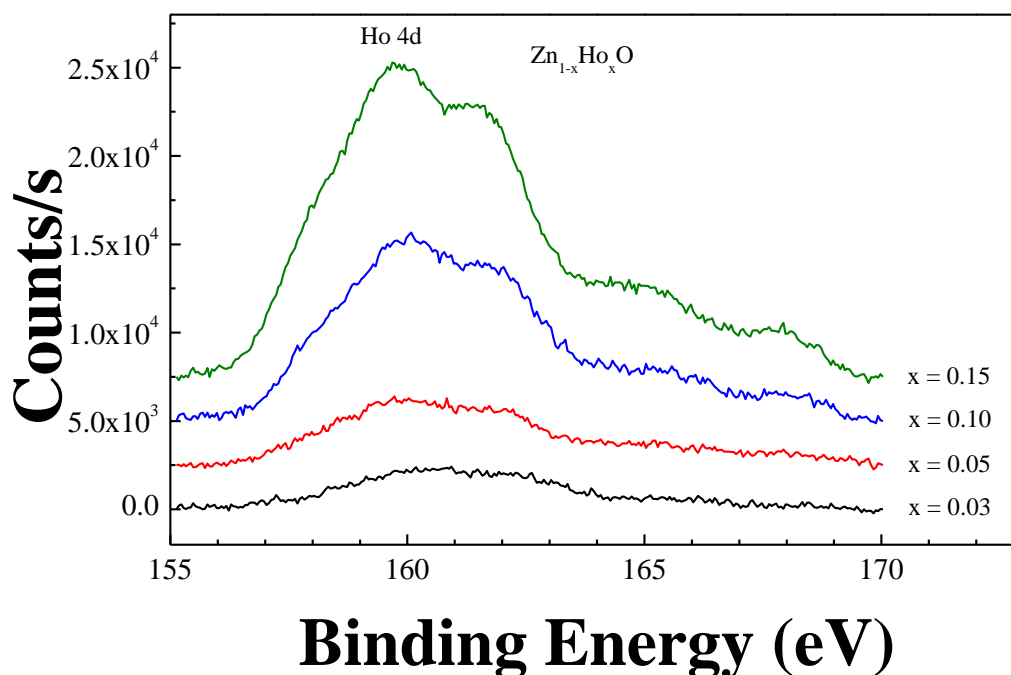


圖 4-2 Ho4d 的窄能譜圖

配方濃度(at %)	3	5	10	15
實際濃度(at %)	2.7	3.4	12.3	30.2

表 4-1 XPS 實際測量濃度

靶材配方的 Ho 原子莫耳濃度百分比為 3、5、10 及 15%，而 XPS 計算出來薄膜的結果分別為 2.7、3.4、12.3 和 30.2%，僅有 15% 的比例改變最大，此結果應該為配置靶材時的疏忽，造成材料配比的差異。

#### 4.1.2 鍍膜速率分析

接下來我們將針對各濃度的鍍膜速率進行觀察，以了解濃度對數率的影響。根據以往的觀察經驗，PLD 對於不同的濃度以及環境壓力，其薄膜沉積的速率不盡相同，因此我們觀察各比例的厚度和沉積時間的關係，以測定鍍膜速率。由圖 4-3 明顯可以發現各比例其厚度對時間的關係幾乎呈現線性，我們將其沉積速率的結果整理如下表 4-2，此環境壓力下，各濃度的沉積速率大致相同。



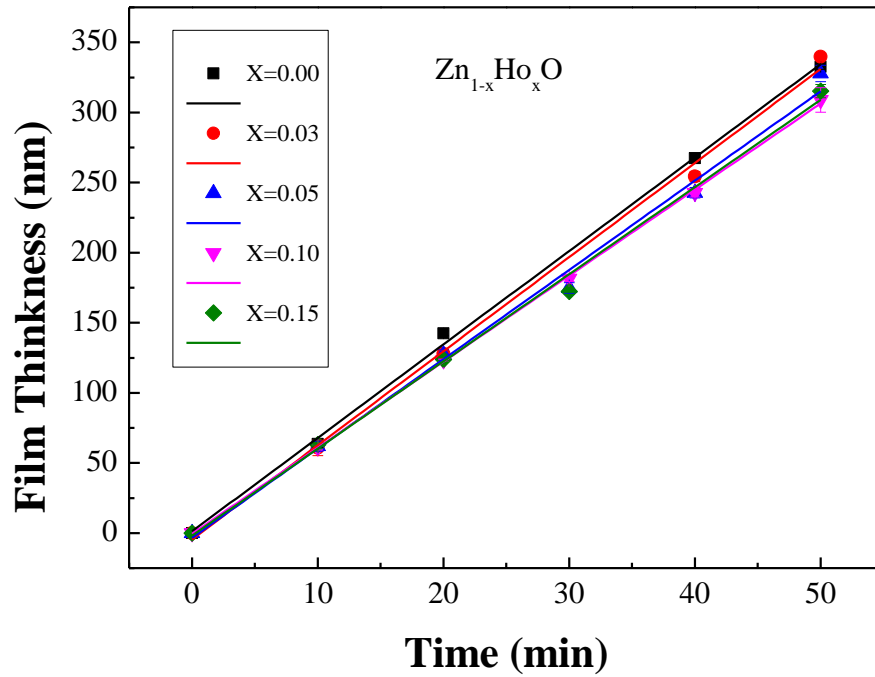


圖 4-3 不同濃度的氧化鋅摻鈦薄膜其時間對厚度分析

Zn <sub>1-x</sub> Ho <sub>x</sub> O	Deposition rate (nm/min)
x = 0.00	6.7±0.1
x = 0.03	6.2±0.2
x = 0.05	6.4±0.2
x = 0.10	6.1±0.1
x = 0.30	6.2±0.2

表 4-2 氧化鋅摻鈦薄膜各濃度的沉積速率

## 4.2 拉曼分析

未經退火處理的樣品，除能在上面觀察到藍寶石基板的拉曼散射峰(378、417、430、576、750 $\text{cm}^{-1}$ )以及一尖尖的 ZnO-E<sub>2</sub>(high)-438 的拉曼散射峰，其餘振動模式則觀察不到，也觀察不到有關於 Ho 的特徵訊號，代表著 Ho 有被成功的摻入 ZnO 裡；退火處理的樣品中，ZnO-E<sub>2</sub>(high)-438 的部分則僅在譜圖上顯示一個小肩膀而已，兩張圖的 ZnO 訊號如此微弱，應是薄膜厚度太薄所致。而濃度 0.05 樣品在退火處理後拉曼光譜在 468 $\text{cm}^{-1}$  處有 Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fg+Ag 的訊號 [16]，顯示此薄膜可能經由退火後反而會生成 Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

圖 4-4、4-5 為用波長 532nm 的雷射來分析的拉曼光譜，圖裡的"\*"代表的是藍寶石基板的特徵訊號。

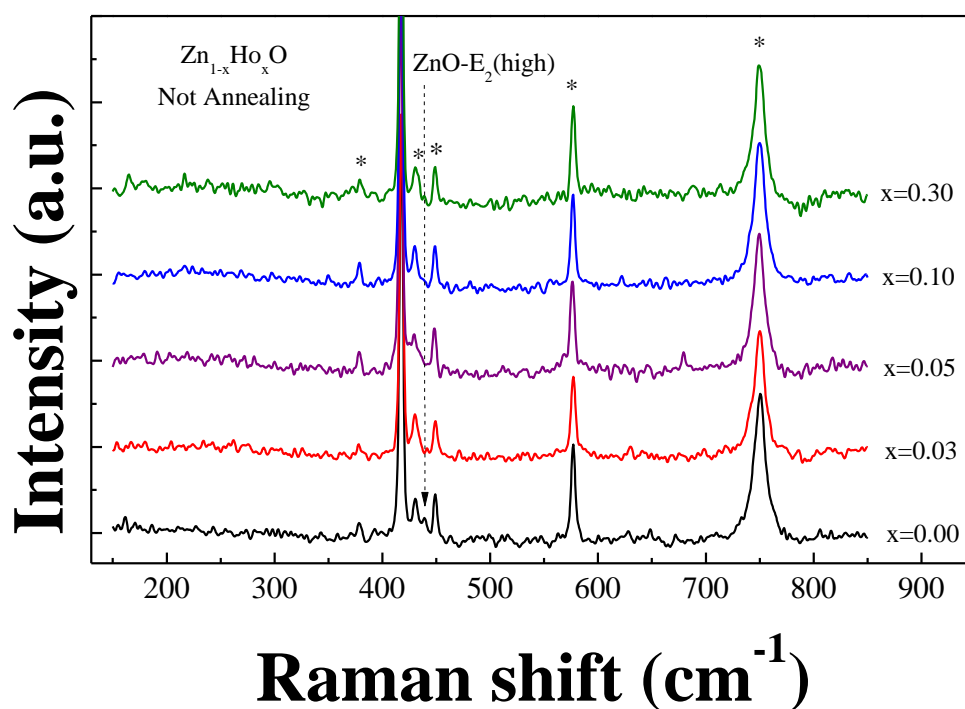


圖 4-4 未退火處理各濃度的氧化鋅摻鈦薄膜拉曼光譜

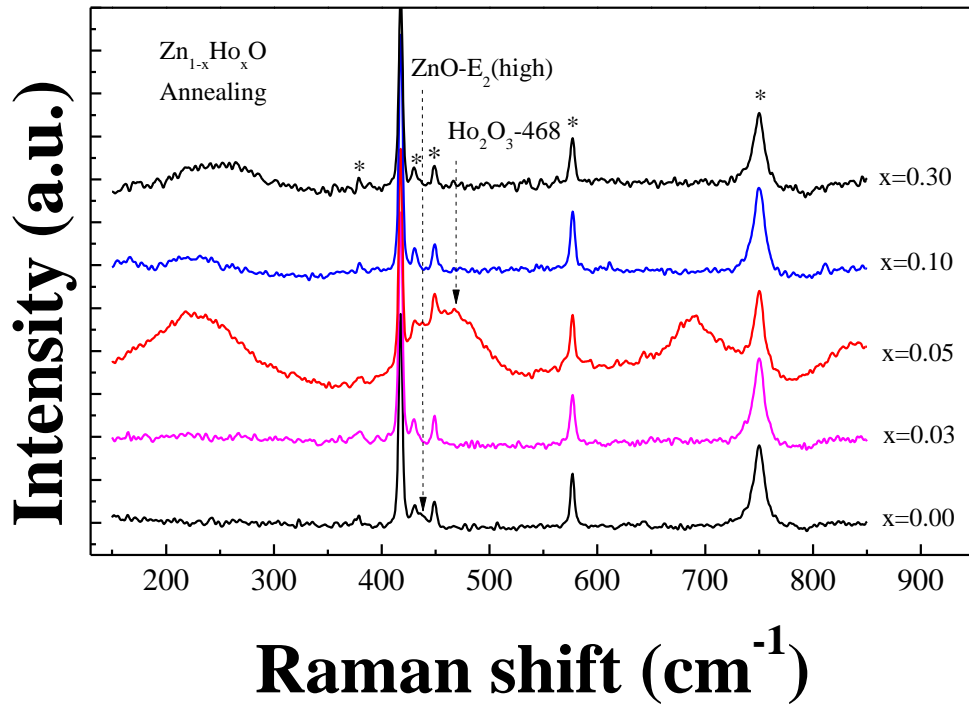


圖 4-5 退火處理後各濃度的氧化鋅摻鈦薄膜拉曼光譜

## 4.3 光學特性

理想的稀磁性半導體元件，其居禮溫度應至少要高於室溫，而有文獻指出未摻入任何過渡元素的氧化鋅，本身就量測到的室溫鐵磁性的訊號，原因歸咎於薄膜表面(film surface)或顆粒邊界(grain boundaries)存在的鋅空缺(Zn vacancies,  $V_{Zn}$ )或其他缺陷所造成[17]、[18]。因此若想要單純的討論摻入元素 Ho 對氧化鋅所造成的磁貢獻，就必須製作出缺陷影響較少的樣品，才能確保磁性是否由摻入的元素提供的。

透過光致螢光技術的光學分析，我們可以觀察到樣品的本質發光以及非本質發光的強弱，藉此判斷樣品成長的優劣，以及所包含的雜質與缺陷類型。

### 4.3.1 變溫光譜

首先我們先對一系列未退火處理以及退火處理的樣品進行變溫光譜的量測，觀察不同溫度下樣品的發光表現如何。圖 4-6~15 這十張圖分別代表 5 種比例的氧化鋅薄膜摻鈦無退火及退火樣品的變溫光譜。單就觀察這十張圖，能直觀獲得的資訊並不多，僅能觀察到同一薄膜隨溫度下降而發光強度提升，而光譜的形狀無太大改變。因此想要獲得更多資訊的話，我們必須將不同的樣品做交叉的對照。

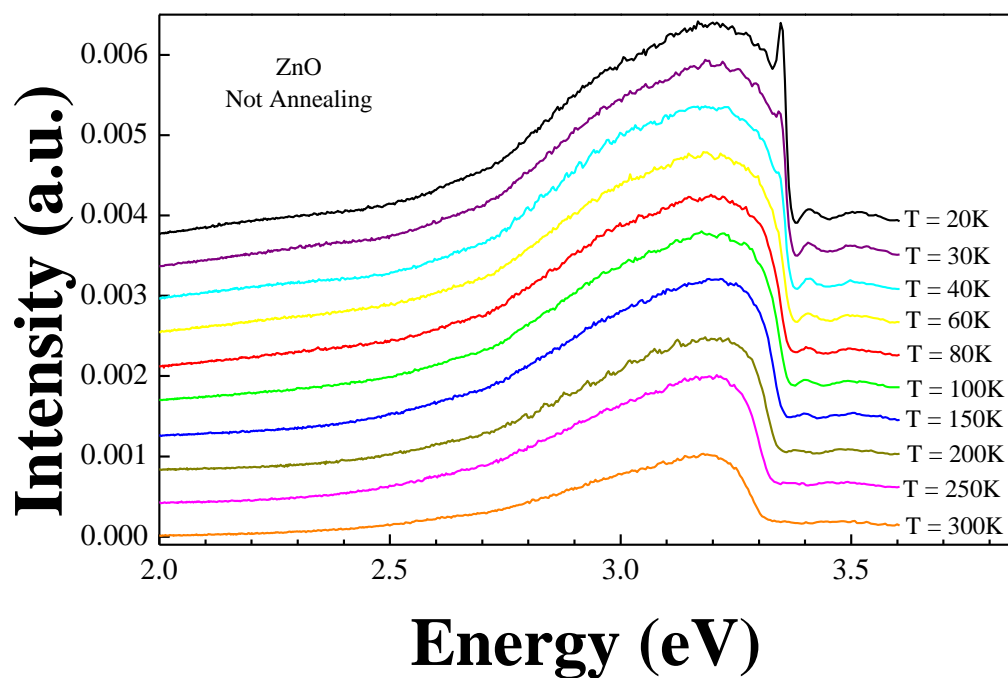


圖 4-6 未退火處理 ZnO 變溫 PL 光譜

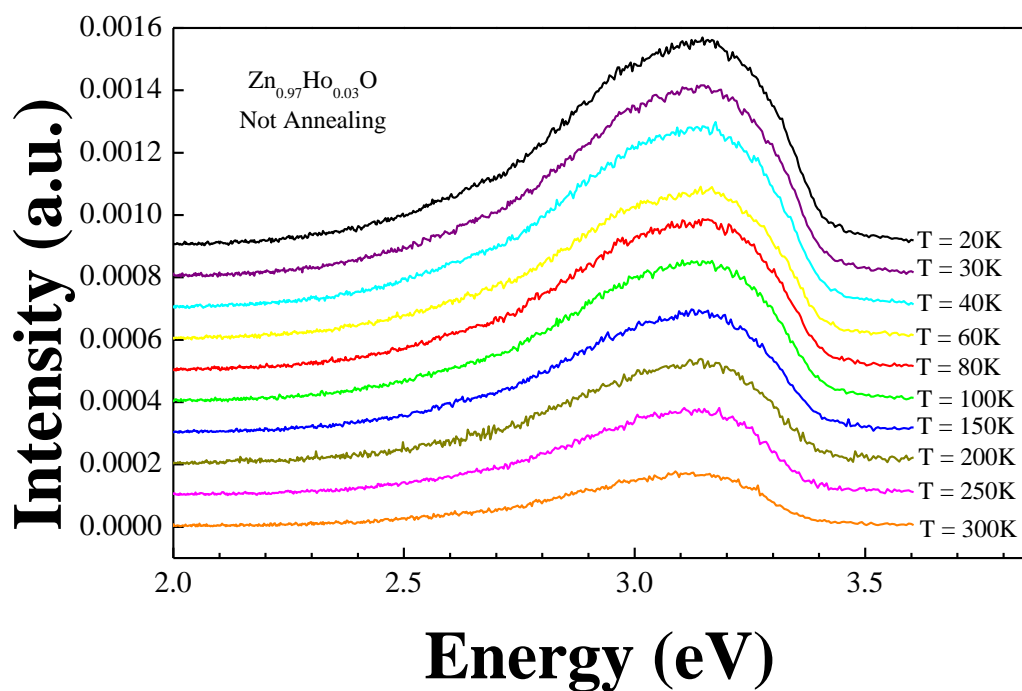


圖 4-7 未退火處理 Zn<sub>0.97</sub>Ho<sub>0.03</sub>O 變溫 PL 光譜

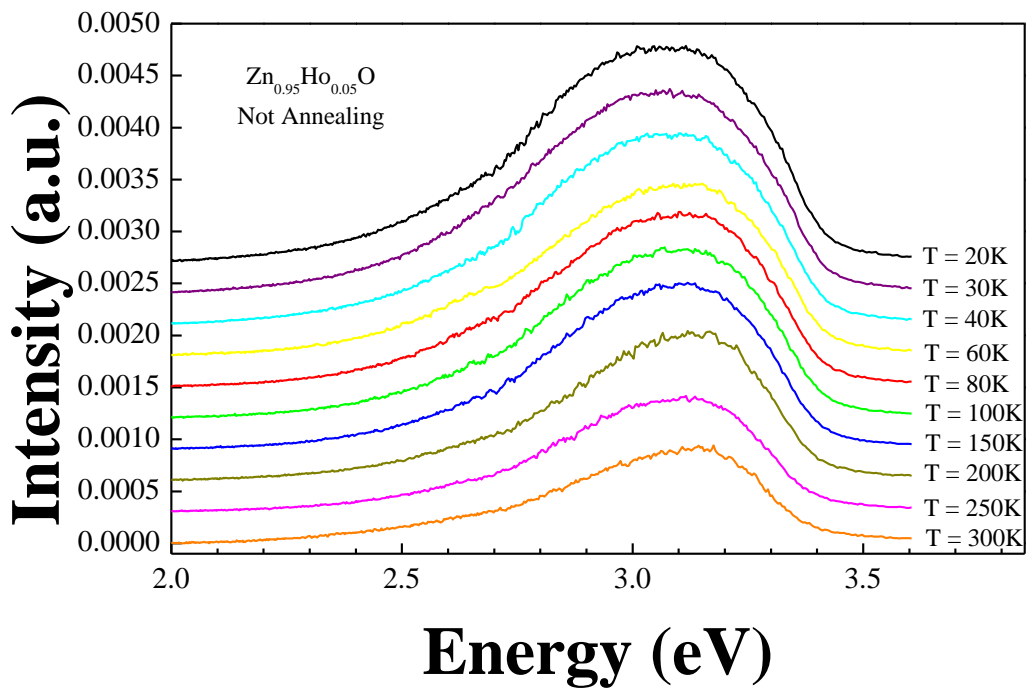


圖 4-8 未退火處理  $Zn_{0.95}Ho_{0.05}O$  變溫 PL 光譜

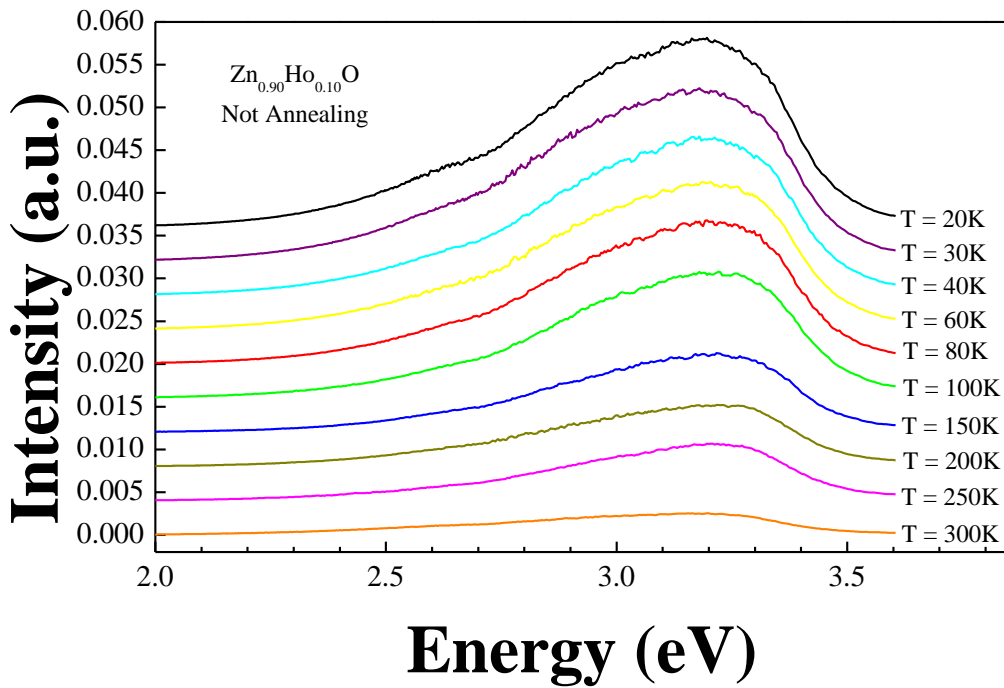


圖 4-9 未退火處理  $Zn_{0.90}Ho_{0.10}O$  變溫 PL 光譜

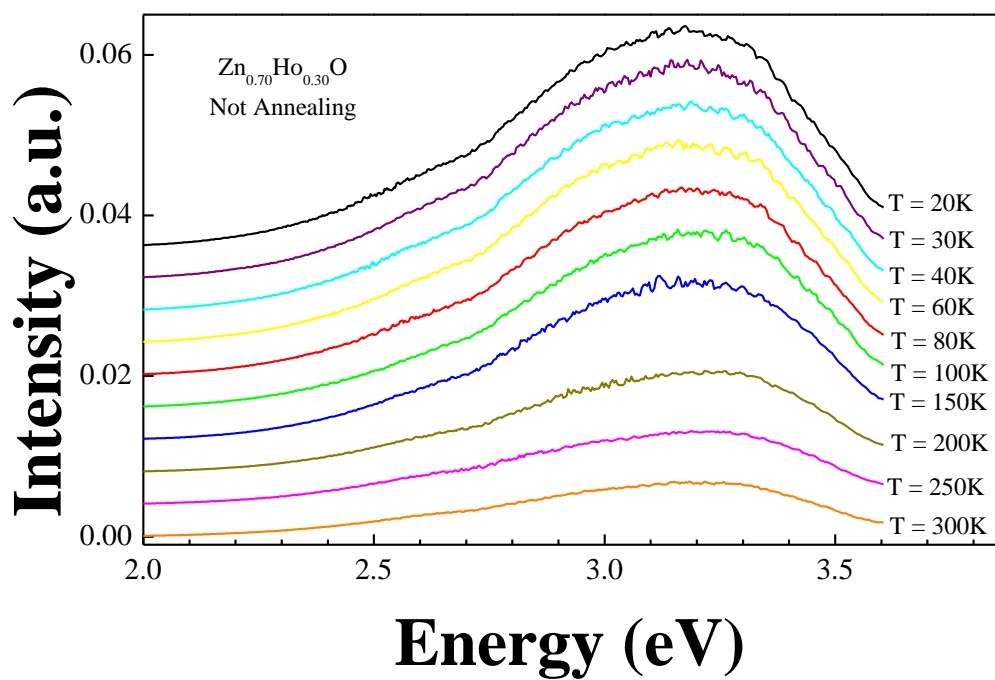


圖 4-10 未退火處理 Zn<sub>0.70</sub>Ho<sub>0.30</sub>O 變溫 PL 光譜

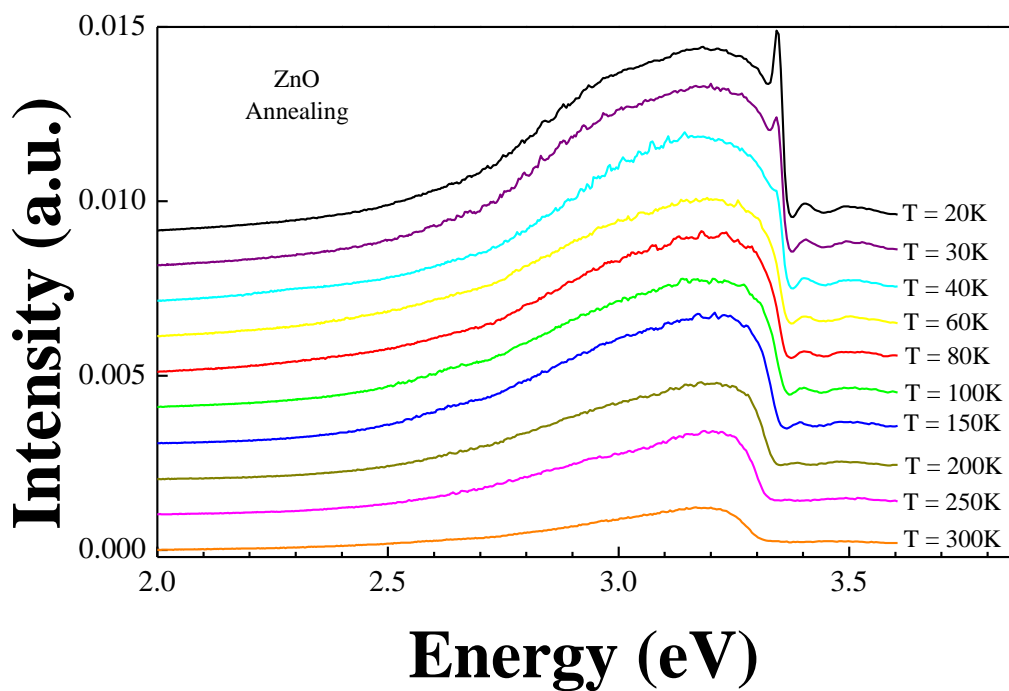


圖 4-11 退火處理 ZnO 變溫 PL 光譜

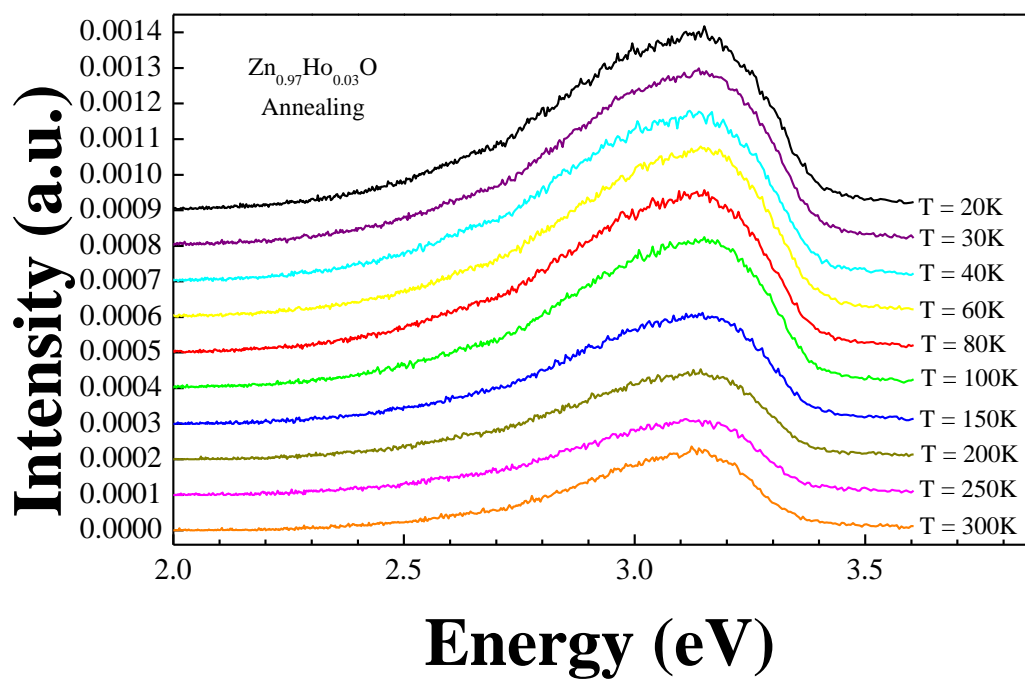


圖 4-12 退火處理  $Zn_{0.97}Ho_{0.03}O$  變溫 PL 光譜

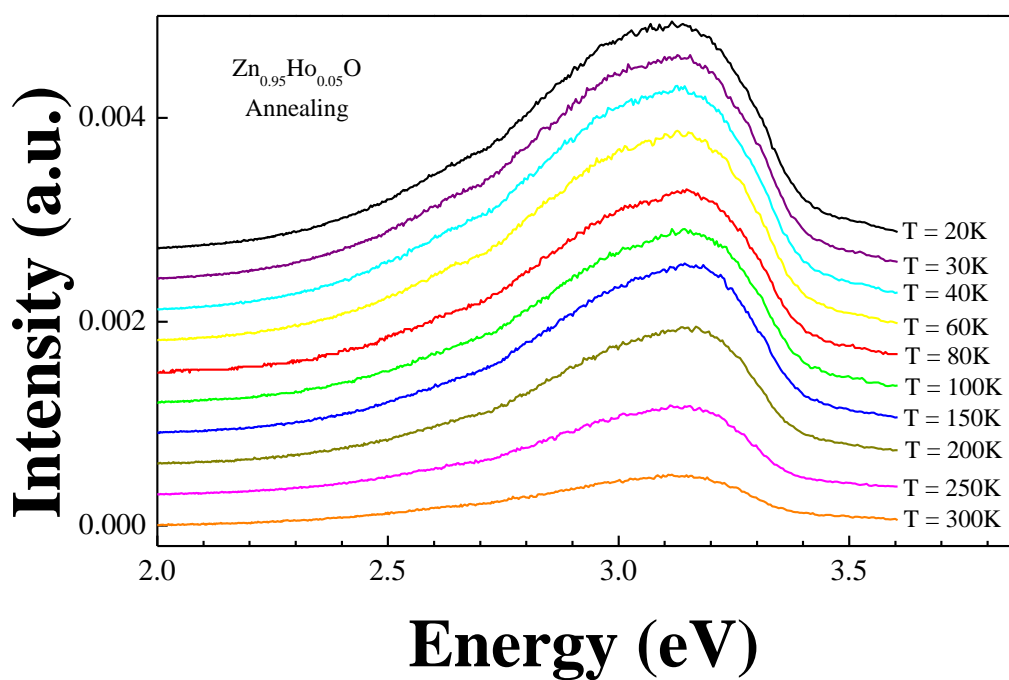


圖 4-13 退火處理  $Zn_{0.95}Ho_{0.05}O$  變溫 PL 光譜



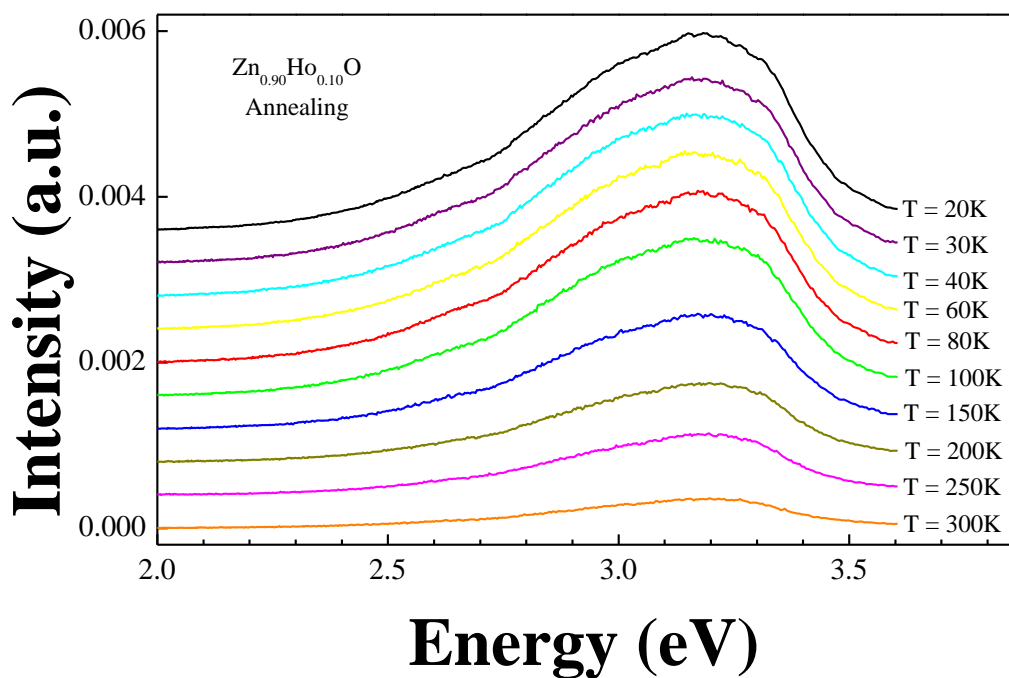


圖 4-14 退火處理 Zn<sub>0.90</sub>Ho<sub>0.10</sub>O 變溫 PL 光譜

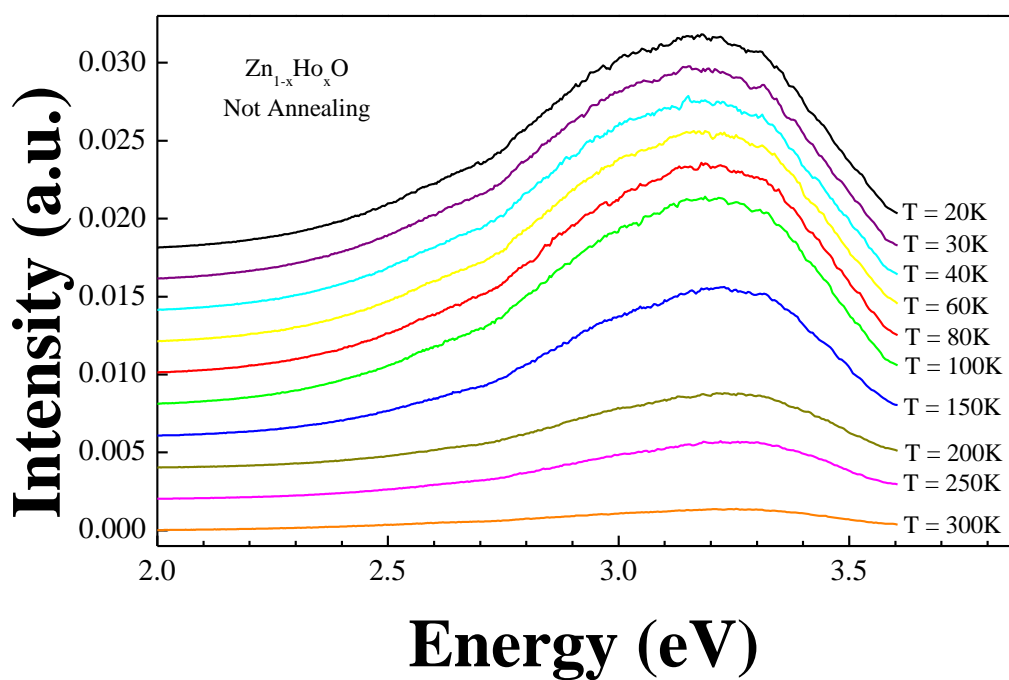


圖 4-15 退火處理 Zn<sub>0.70</sub>Ho<sub>0.30</sub>O 變溫 PL 光譜

### 4.3.2 T = 300K 時各薄膜的比較

我們將可以發現 T = 300K 時，x=0.03 的濃度與 x=0 相比，摻入 Ho 時其發光強度驟減，接著能隙附近的發光伴隨著摻入濃度的提高，強度也往上增強，且明顯的除了 3.3eV 附近的能隙發光，其餘的缺陷發光相對強度也都隨著濃度增加而增大。而退火後的對照表現顯示五種比例退火後的發光強度，皆有下降的趨勢。

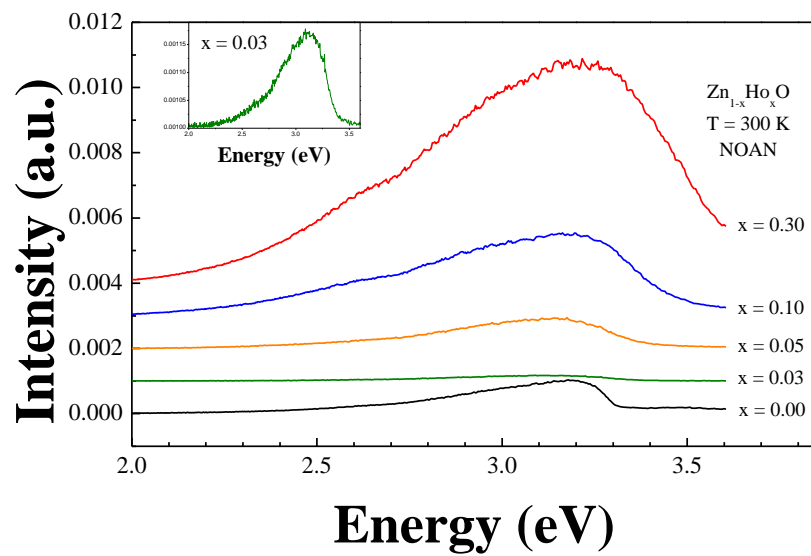


圖 4-16 無退火處理各濃度 PL 光譜，T = 300K

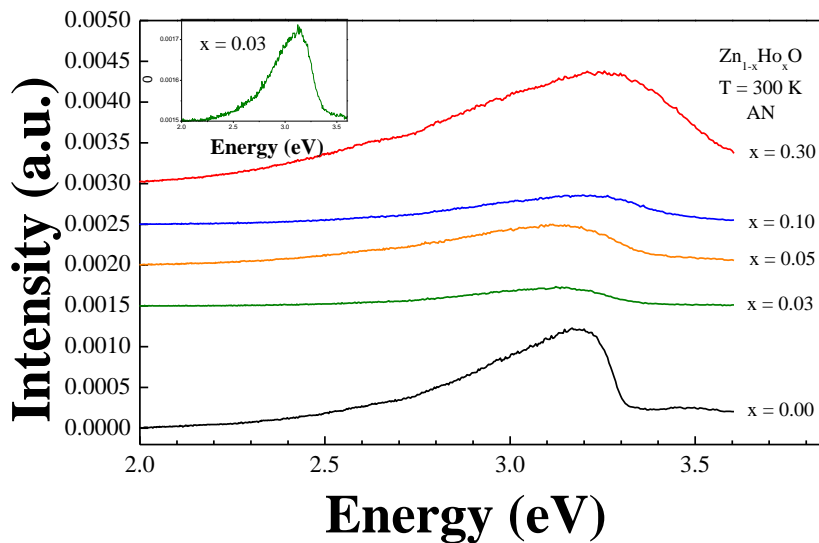


圖 4-17 退火處理各濃度 PL 光譜，T = 300K

### 4.3.3 T = 20K 時各薄膜的比較

低溫時的 PL 光譜表現，大致上的結果跟 T = 300K 時一樣，整體退火後的發光強度都變弱；發光的強度依然隨著濃度的提升而變強。變溫的光譜看起來，其低溫的曲線形狀，與室溫看起來差異不大，不同的是純 ZnO 於 20K 時在 3.35eV 附近會有一尖尖的 peak 出現，估計就是 ZnO 能隙的發光。

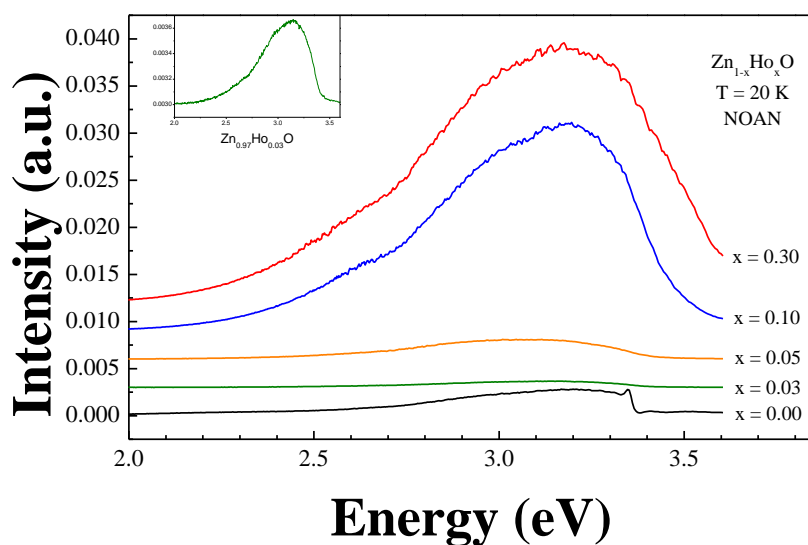


圖 4-18 無退火處理各濃度 PL 光譜, T = 20K

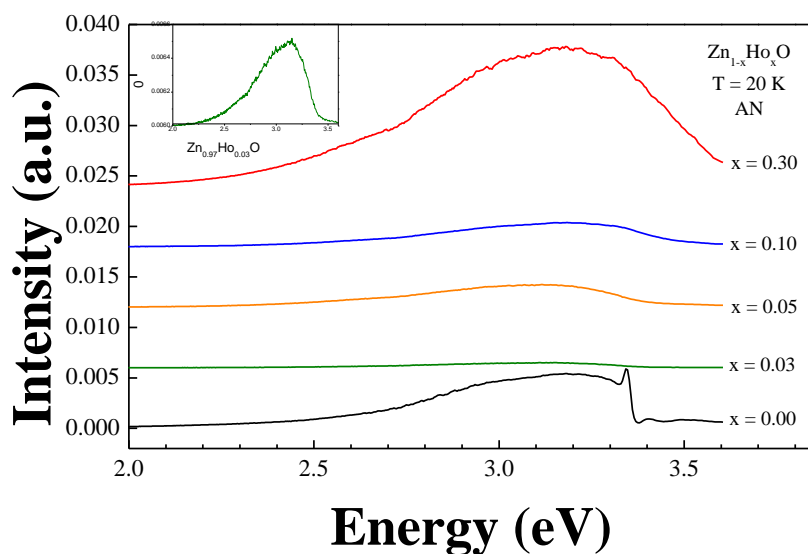


圖 4-19 退火處理 PL 光譜, T = 20K

#### 4.3.4 譜線分析

我們利用 origin 的勞倫茲函數來分析樣品的 PL 光譜。以無退火的  $\text{Zn}_{0.95}\text{Ho}_{0.05}\text{O}$  薄膜為例， $T = 300\text{K}$  時一共可以分解出 5 個峰值如圖 4-20，分別為 3.26、3.17、3.06 及 2.93 和 2.67eV，3.26eV 為氧化鋅能隙，可以發現其發光貢獻相當的小，3.17eV 為紫外發光，3.06eV 為鋅空缺造成，2.90 與 2.69eV 分別為鋅間隙及氧錯位。

$T = 20\text{K}$  的光譜圖，一樣可以分出五個峰值，位置分別為 3.29、3.19、3.06、2.90 與 2.69eV，其峰值的位置與  $T = 300\text{K}$  相近，而 3.29 的能隙發光貢獻依然很小，整體來看缺陷的發光多又明顯。

綜觀來說，溫度對於峰值的位置並無太大的影響，僅有相對的發光強弱改變。幾乎所有的樣品都具有鋅間隙以及氧錯位的缺陷訊號，而退火後的樣品則幾乎都會再多一個鋅空缺的發光，且整體發光訊號都會變弱，種種結果顯示此退火條件( $T=650^\circ\text{C}$  for 1HR)對於氧化鋅摻鈦薄膜的成長較無幫助。

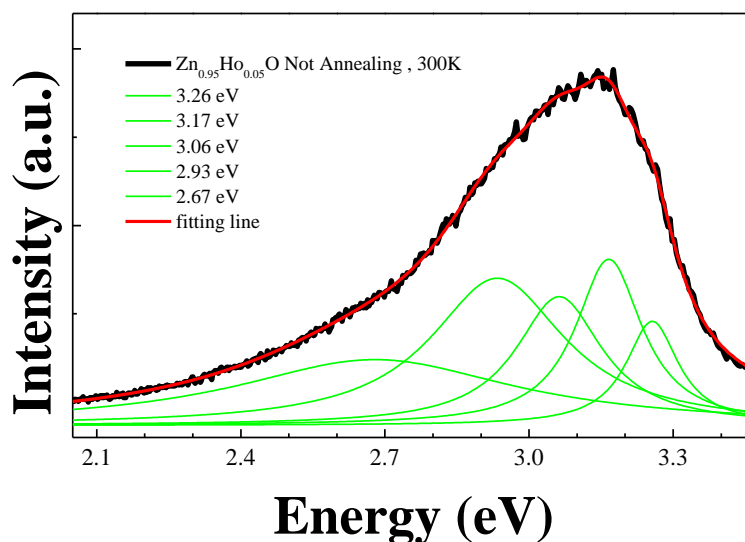


圖 4-20  $\text{Zn}_{0.95}\text{Ho}_{0.05}\text{O}$  無退火 PL 光譜， $T=300\text{K}$

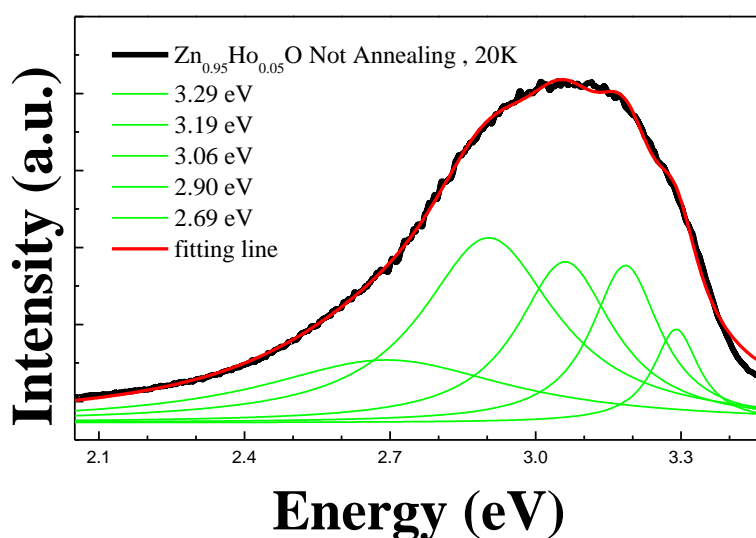


圖 4-21  $Zn_{0.95}Ho_{0.05}O$  無退火 PL 光譜， $T=20K$

## 4.4 磁性分析

### 4.4.1 低溫(5K)與室溫(300K)m-H 結果討論

將樣品分別在低溫(5K)以及室溫(300K)對其做 m-H 曲線分析，最大外加磁場為 $\pm 40kOe$ 。圖 4-22 為各比例的氧化鋅摻釷薄膜的低溫(5K)外加磁場與磁矩關係圖，所有的樣品均呈現逆磁性現象的曲線。圖 4-23 為減去反磁背景後的低溫(5K)m-T 圖，可以發現明顯皆無磁滯的趨勢，看起來皆為順磁表現。而飽和的磁矩大小幾乎隨著摻入的 Ho 濃度變多而增大。為了更確信薄膜無鐵磁的表現，我們特別觀察外加小磁場的部分，看是否有磁滯的行為發生。圖 4-24 表示低溫(5K)時，外加小磁場薄膜的磁矩表現，可以發現去回兩條曲線幾乎緊密貼合，無磁滯行為，皆為順磁表現。

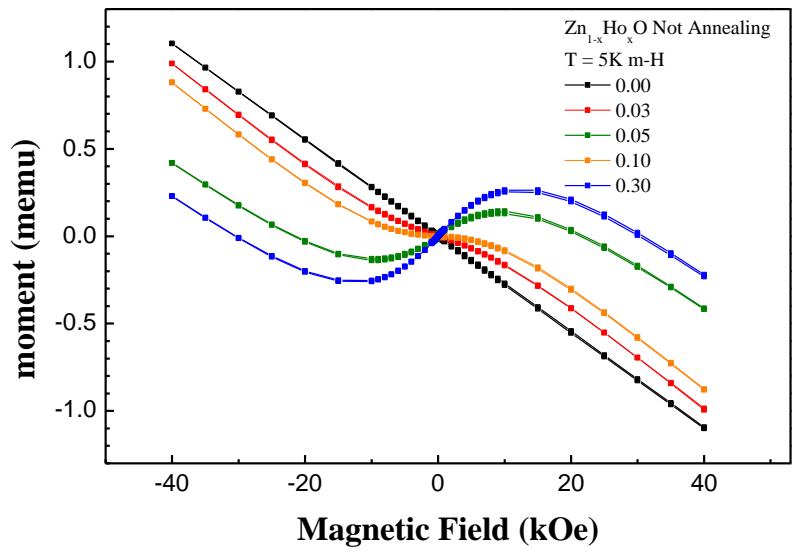


圖 4-22 無退火處理的氧化鋅摻鈦，低溫(5K)外加磁場與磁矩關係(未減背景)

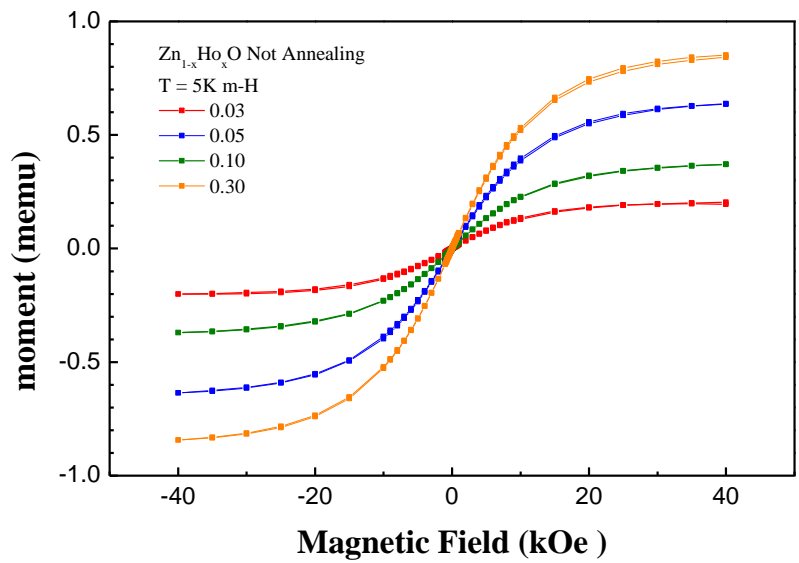


圖 4-23 無退火處理的氧化鋅摻鈦，低溫(5K)外加磁場與磁矩關係(減去背景)

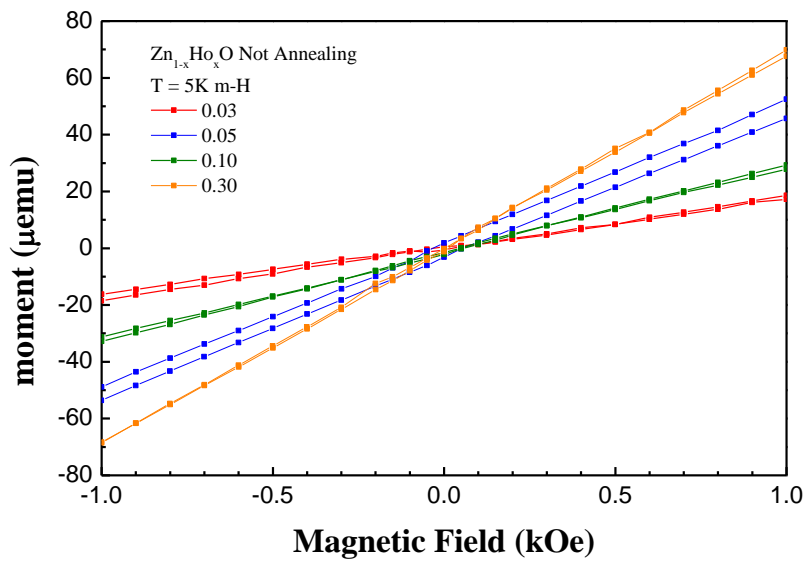


圖 4-24 無退火處理的氧化鋅摻鈦，低溫(5K)外加小磁場與磁矩關係(減去背景)

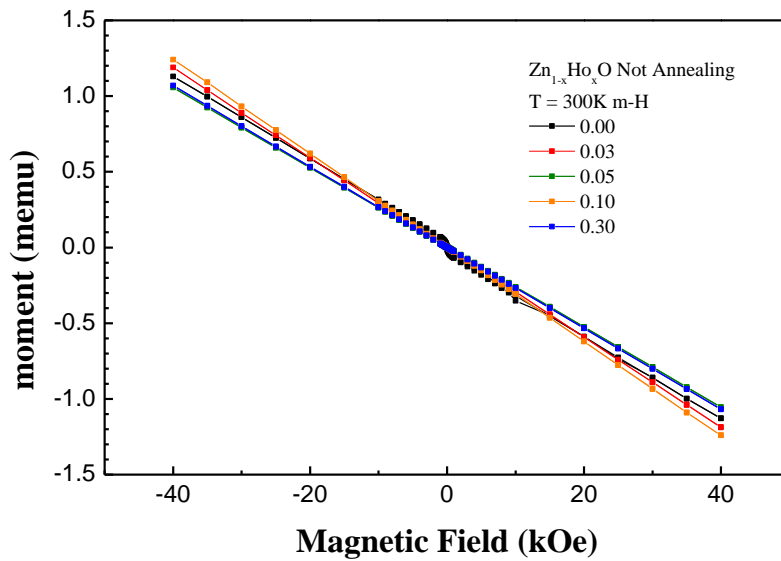


圖 4-25 無退火處理的氧化鋅摻鈦，室溫(300K)外加磁場與磁矩關係(未減背景)

上圖 4-25 為未減去背景的室溫(300K)m-H 關係圖，此處可以發現每個樣品的飽和磁矩大小都差不多，應是由於薄膜本身磁性貢獻太小，幾乎都只有基板訊號所致。圖 4-26 為扣除掉背景後的室溫外加磁場與磁矩的關係，此圖顯示飽和的磁矩大小與濃度幾乎沒有關係，應為溫度較高，導致磁矩排列較混亂無序，且飽和時所需要的外加磁場大小也較低。仔細來看  $T=300\text{K}$  時 m-H 外加磁場較小的範圍，相同濃度去回兩條曲線，幾乎都呈現線性的趨勢，故應是順磁

性的現象。

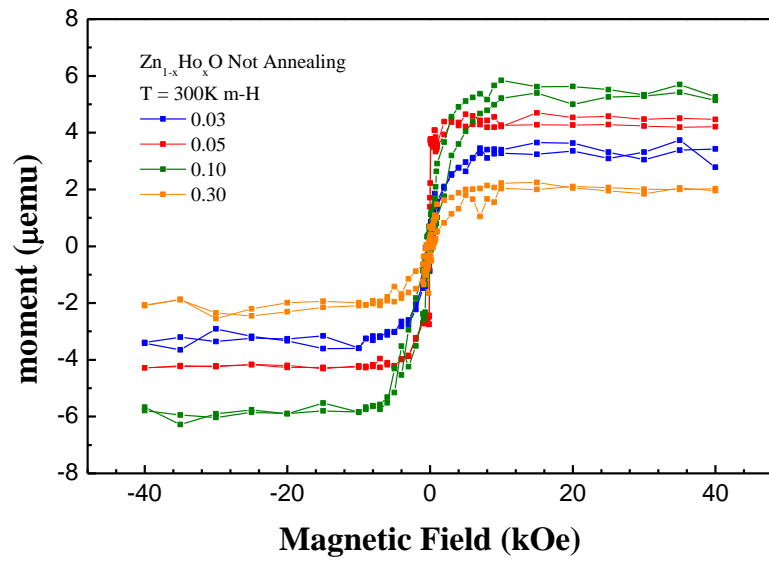


圖 4-26 無退火處理的氧化鋅摻鈦，室溫(300K)外加磁場與磁矩關係(減去背景)

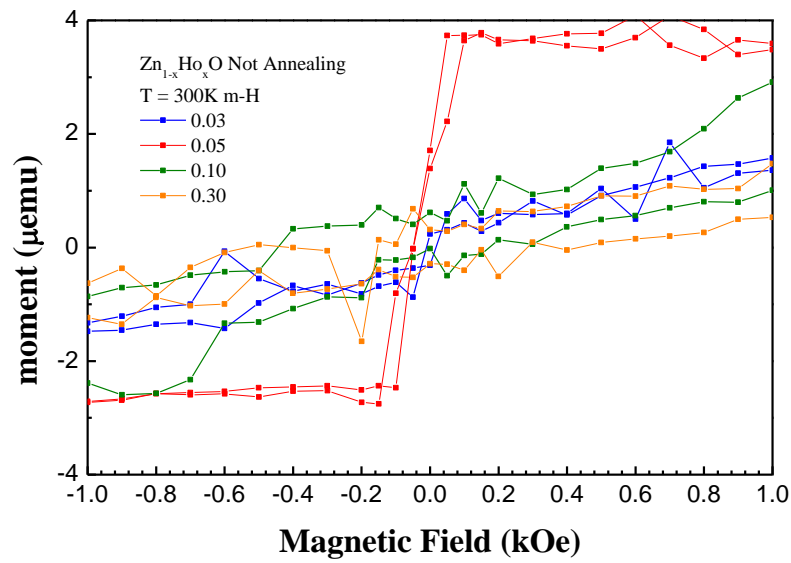


圖 4-27 無退火處理的氧化鋅摻鈦，室溫(300K)外加小磁場與磁矩關係(減去背景)



#### 4.4.2 場冷(FC)與零場冷(ZFC)m-T 結果討論

FC、ZFC 為一種能量測得知樣品磁性與溫度的關係的檢測方法，場冷(FC)為將樣品外加一飽和磁場使磁矩先排列完畢，再進行降溫；零冷場(ZFC)為不外加磁場將樣品進行降溫。兩者降溫後皆會外加一小磁場來進行升溫量測。FC 對應的是殘磁和溫度的關係，ZFC 則對應磁化率和溫度的關係。以鐵磁性材料為例，FC 和 ZFC 在低溫區會分開，代表磁滯的特徵，直到量測溫度達到居禮溫度( $T_c$ )，FC 和 ZFC 就會重合[19]。

本論文的量測條件:FC 降溫時的外加磁場為 40 kOe。FC、ZFC 的升溫量測外加磁場為 100 Oe。[Ho]=0.05、0.10 及 0.30 可以觀察到，FC、ZFC 曲線幾乎重疊，應可以解釋為順磁的現象，而[Ho]=0.03 的部分，溫度在 150K 之下 FC 曲線的趨勢突然改變，看起來較為抬升可能有鐵磁性的表現，雖然  $T=5K$ 、300K 的 m-H 圖觀察起來皆為順磁表現，不過還是可以在  $T=100K$  左右進行 m-H 的檢測，觀察是否有磁滯曲線存在。

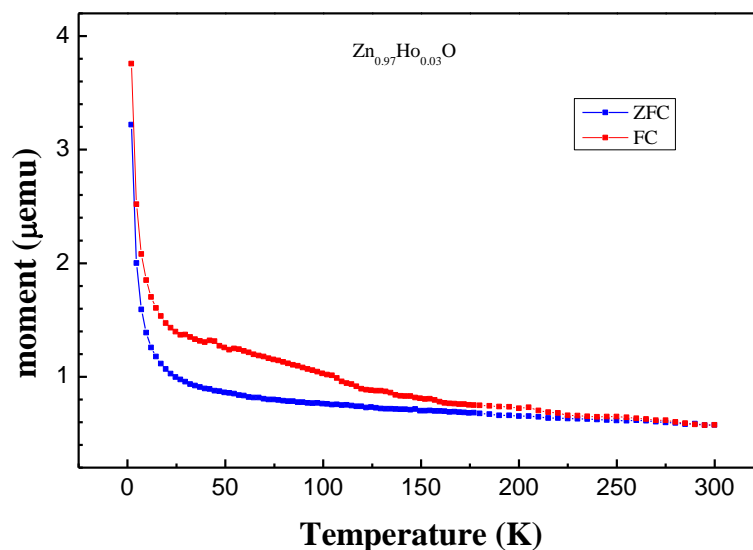


圖 4-28  $Zn_{0.97}Ho_{0.03}O$  為退火處理的 FC、ZFC

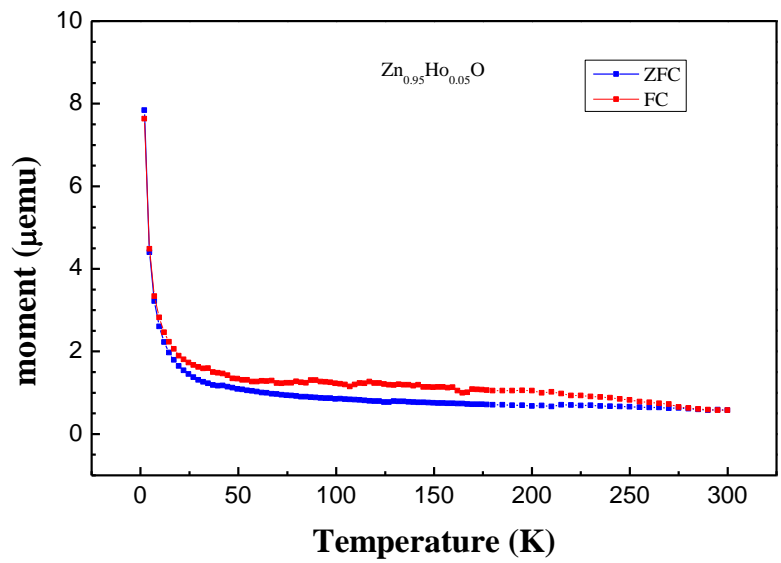


圖 4-29  $Zn_{0.95}Ho_{0.05}O$  為退火處理的 FC、ZFC

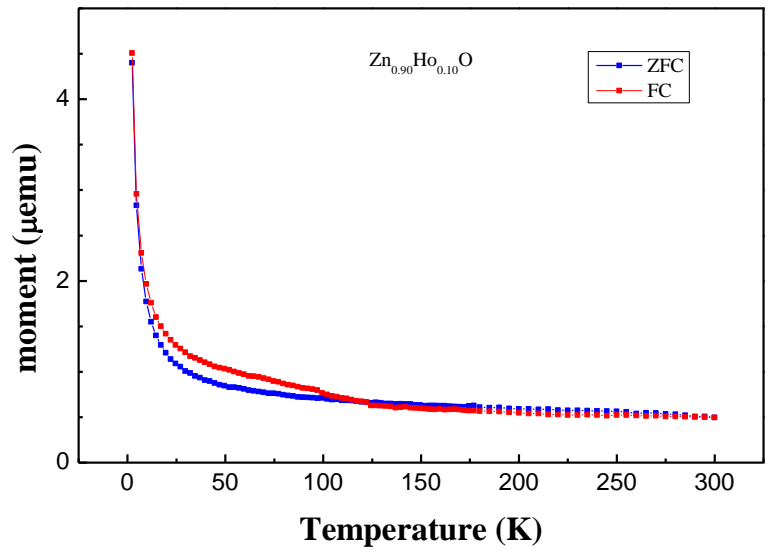


圖 4-30  $Zn_{0.90}Ho_{0.10}O$  為退火處理的 FC、ZFC

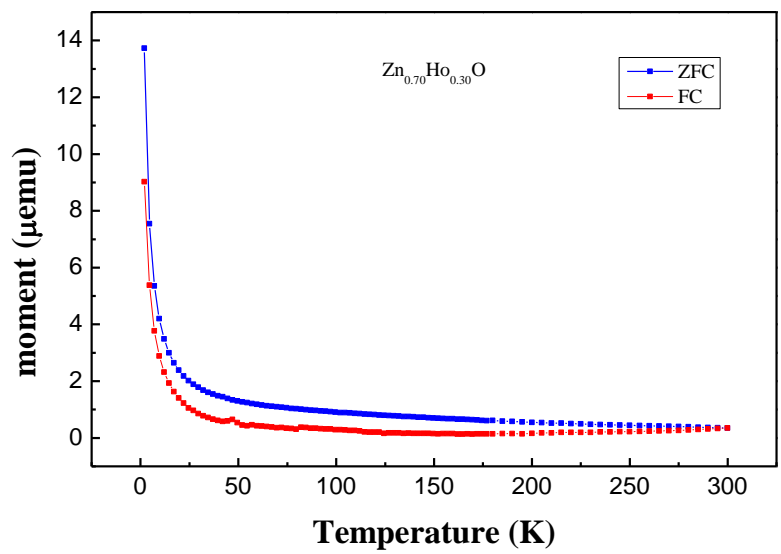


圖 4-31  $\text{Zn}_{0.70}\text{Ho}_{0.30}\text{O}$  為退火處理的 FC、ZFC

## Chapter 5 結語與未來展望

脈衝雷射沉積法製備的氧化鋅摻鈦薄膜，沉積的環境為  $3 \times 10^{-2}$  mbar 的氧壓，不同於過往都固定鍍膜時間 30 分鐘，此論文的樣品皆固定樣品厚度於 150nm，能夠更客觀的討論晶體的結構，以及光致螢光的強度。

過往的經驗我們總認為，不同配方以及沉積環境，其樣品的沉積速率會不相同，而此論文發現在沉積的環境為  $3 \times 10^{-2}$  mbar 的氧壓下，我們的氧化鋅摻鈦薄膜的沉積速率是幾乎一致的。結構分析方面，拉曼光譜顯示鈦有成功摻入氧化鋅薄膜，但是  $[Ho]=0.05$  的薄膜在退火後有  $Ho_2O_3$  的訊號。PL 光譜，ZnO 能隙的發光貢獻相對於缺陷發光是較微弱的，大部分的樣品都可以看到鋅間隙、氧錯位的發光，而經退火處理後的樣品還多了一個鋅空缺的訊號。結果顯示，在  $650^\circ C$  退火一小時的條件下對於氧化鈦鋅薄膜的品質並沒有較好的貢獻。磁性的檢測，未退火的樣品由 m-H 圖顯示在  $T=5K$ 、 $300K$  時均都呈現順磁的行為，而其飽和的磁矩與摻入的鈦濃度呈正相關。

未來的工作裡我們會將薄膜拿去進行 X 光繞射的檢測。以及退火部分的樣品，尚未進行磁性的檢測。新增電性的量測，有助於我們了解樣品的導電率，若導電性良好，有機會開發成能實際應用的元件。

## 參考資料

- [1] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, *Science* 287, 1019 (2000).
- [2] Akira Onodera and Masaki Takesada, *Electronic Ferroelectricity in II-VI Semiconductor ZnO*(Japan , Hokkaido University) .
- [3] T. S. Herng , A. Kumar , C. S. Ong , Y. P. Feng , Y. H. Lu , K. Y. Zeng and J. Ding, *SCIENTIFIC REPORTS*(2012).
- [4] A. C. Mofor, A. S. Bakin, B. Postels, M. Suleiman, A. Elshaer, and A. Waag, *Thin Soild Films* 516, 1401,(2008).
- [5] D. Jiles, *Introduction to magnetism and magnetic materials*, in: Ed. (Ed.), Chapman & Hall,(1998).
- [6] U. Ozgur, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoc, *A comprehensive review of ZnO materials and devices*, *J. Appl. Phys.* 98, 041301 (2005).
- [7] 陳銘堯, *物理雙月刊*(十五卷五期)(1993).
- [8] 簡志峰, *脈衝雷射蒸鍍法蒸鍍氧化鋅及氧化釩鋅薄膜*, 國立臺灣師範大學, 2011
- [9] N. Kasai M. Kakudo, *X-Ray Diffraction by Macromolecules*(Springer, 2005).
- [10] 蔡逸帆, *氧化鋅鎂合金之電子-聲子交互作用研究*(2013)
- [11] E. G. Bylander et al. *J. Appl. Phys.* **49**, 1188 (1978)
- [12] D. C. Look, D. C. Reynolds, C. W. Litton, R. L. Jones, D. B. Eason and G. Cantwell, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1830 (2002)
- [13] B. Lin, et al. *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, pp. G110-G113, 2001
- [14] Hadis Morkog, Ü mit Ö zгүй, *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*, (WILEY-VCH, 2007), p 43.
- [15] 劉漢鈞, *氮化鎢奈米柱之光學性質研究*, p 38.
- [16] YU Jinqiu \*, CUI Lei, HE Huaqiang, YAN Shihong, HU Yunsheng, WU Hao,

JOURNAL OF RARE EARTHS, Vol. 32, 1 , (2014).

- [17] M. Khalid, M. Ziese, A. Setzer, P. Esquinazi, M. Lorenz, H. Hochmuth, M. Grundmann, D. Spemann, T. Butz, G. Brauer, W. Anwand, G. Fischer, W. A. Adeagbo, W. Hergert, and A. Ernst, PHYSICAL REVIEW B 80,035331 (2009).
- [18] B. B. Straumal, S. G. Protasova, A. A. Mazilkin, A. A. Myatiev, P. B. Straumal, G. Schütz, E. Goering, and B. Baretzky, Journal of Applied Physics 108, 073923 (2010).
- [19] S. Dhar,\* O. Brandt, M. Ramsteiner, V. F. Sapega,† and K. H. Ploog, PhysRevLett.94.037205 (2005).