

第四章 結果與討論

本論文研究使用雙離子槍系統、反應式濺鍍的方法製備氧化鋅稀磁半導體薄膜，使用二氧化矽、玻璃以及矽基板分別在室溫下鍍製出優選方向以及磊晶的氧化鋅薄膜，樣品能在室溫下觀察到鐵磁訊號，成功製備居禮溫度達到室溫的氧化鋅 DMS 薄膜樣品，並利用磊晶結構探討氧化鋅 DMS 與反鐵磁的交互耦合現象。

4-1 氧化鋅 DMS 樣品製備

4-1-1 優選方向氧化鋅薄膜性質

使用二氧化矽與玻璃基板在室溫鍍製氧化鋅薄膜樣品，製程時固定氬氣流量為 6sccm，調整氧氣流量在 1.0~3.2sccm 之間使氧化鋅有不同的氧化程度，氧化鋅厚度經由 AFM 校正鍍率控制在 40nm，由 XRD 分析樣品結構，結果如圖 4-1，發現在兩種基板上氧化鋅薄膜皆屬於纖鋅礦(wurtzite)結構，圖 4-1 (a)除了矽基板(002)的背景訊號，只觀察到氧化鋅(0002)的峰值，同樣地，在(b)圖中除了玻璃基板的背景訊號，並沒有觀察到其他多餘的峰值產生，顯示氧化鋅在兩種基板上都是擁有(0002)垂直膜面結構的多晶(poly-crystalline)薄膜，相較一般使用 sapphire 基板且必須升溫的製程省時且經濟。

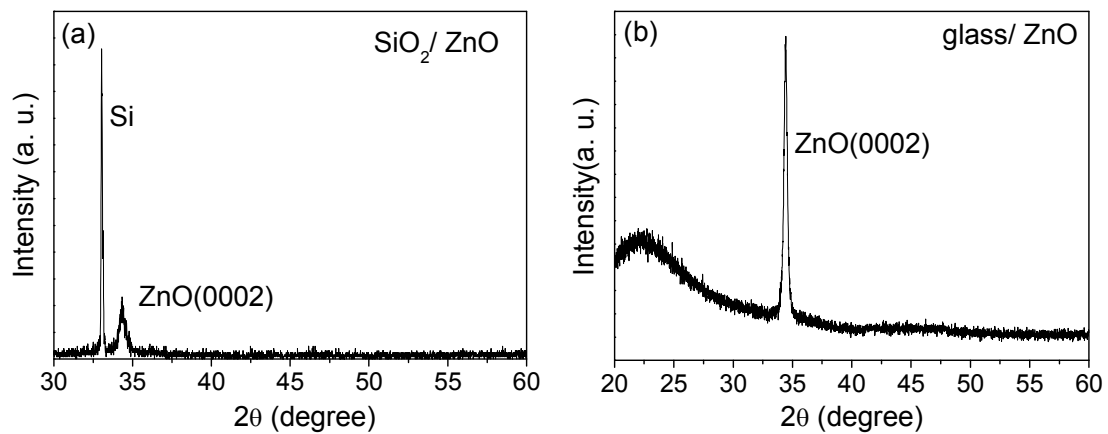


圖 4-1 (a)SiO₂/ZnO (b)glass/ZnO 的 XRD 分析

氧化鋅的電阻量測如圖 4-2 所示，利用 Van der Pauw 四點探針測量兩種基板不同通氧量的氧化鋅樣品，氧化鋅的電阻值皆會隨著通氧量的增加而使電阻值上升，顯示氧化鋅的導電性質與其缺陷濃度有關，製程通氧量增加能降低氧空孔濃度並反映出電阻值的上升，並且電阻率都落在 $10^{-2} \Omega\text{-cm}$ ，通氧量變化的電阻率差異不超過一個數量級，氧化鋅樣品在此電阻率中屬於導電性較佳的半導體。

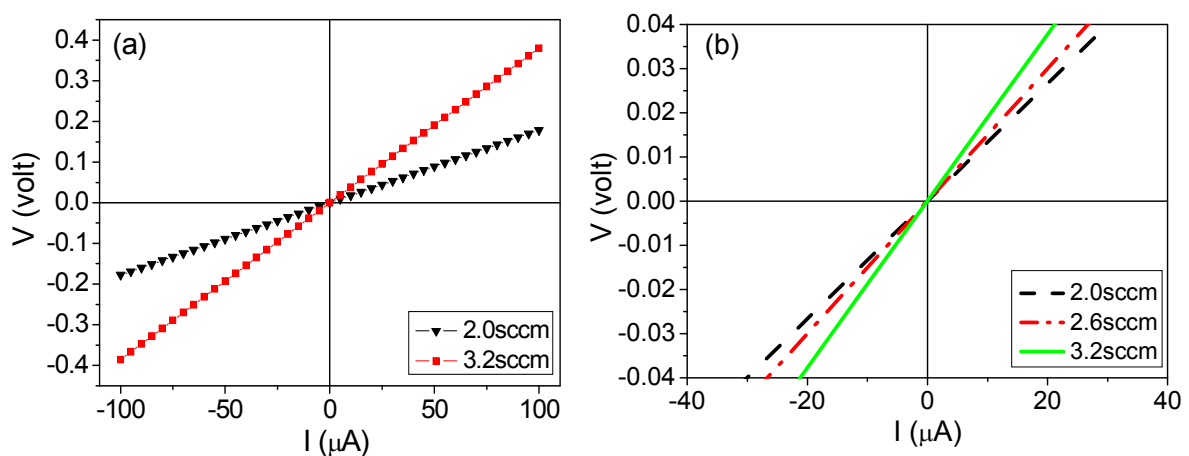


圖 4-2 (a)SiO₂/ZnO (b)glass/ZnO 不同通氧量的 I-V 電阻量測

利用霍爾效應判斷氧化鋅的極性、載子濃度及遷移率，結果如圖 4-3 所示，摻雜鈷以及未摻雜的樣品皆顯示氧化鋅為 N 型半導體，並利用 $\frac{V_H}{B} = -\frac{I}{net}$ 的關係式 (V_H : 霍爾電壓、 B : 磁場強度、 $e=1.6 \times 10^{19}$ 、 t : 厚度) 計算求得載子濃度以及 $\mu = \frac{1}{nq\rho}$ 的關係式 (μ : 遷移率、 ρ : 電阻率) 求得遷移率。製程通氧量增加會降低載子濃度，顯示越多的氧原子進入晶格填補氧空孔，降低氧空孔缺陷的結果使得載子濃度降低，也意味著氧化鋅內的主要載子是由氧空孔所導致。鈷摻雜的樣品同樣會使載子濃度下降，並且下降程度超越通氧量的調變，顯示摻雜鈷原子能顯著地增強系統吸收氧原子的能力，因而大幅降低系統的載子濃度，此結果與 [27]、[32] 看到增加摻雜鈷含量而使載子濃度下降的結果相同。

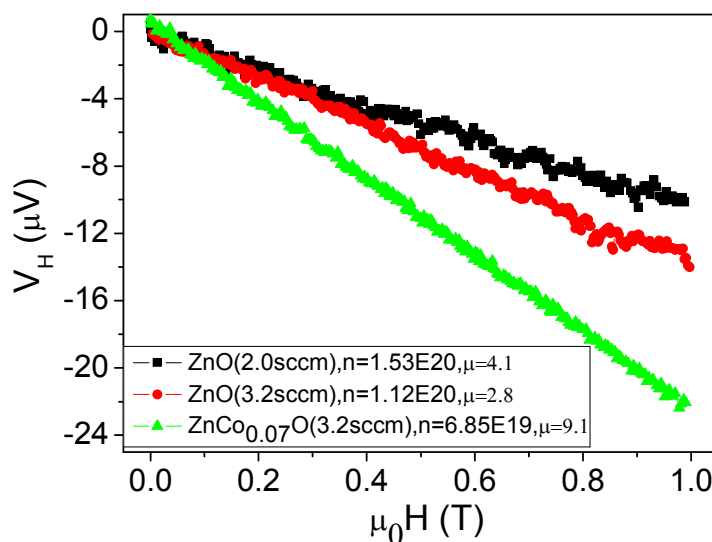


圖 4-3 利用霍爾效應測量不同通氧量以及摻雜鈷的載子濃度變化

從氧化鋅的電阻值以及霍爾效應的量測結果，相較於幾篇氧化鋅的文獻顯示[28-33]在我們系統中所鍍製的氧化鋅薄膜屬於低電阻率、高載子濃度的特性，低電阻率使電子在系統中的電傳輸相對容易，而氧化鋅的載子濃度高對於一般認為 DMS 系統的鐵磁性來源是藉由載子媒介所造成相對有利，相信此低電阻率及高載子濃度的性質有助於電子自旋訊號的傳遞。



在石英基板上鍍製氧化鋅薄膜並測量其穿透光譜，使用石英基板是避免基板對光源吸收造成分析上的困難，經過測試未鍍膜的石英基板在此波段內不會對光源有吸收，比較未摻雜以及摻雜 Co=7%的氧化鋅吸收光譜，結果如圖 4-4 所示摻雜鈷對氧化鋅的能隙沒有影響，約為 3.5eV，而比較可見光區(400~600nm)則有比較明顯的差異，Co=7%的樣品在此範圍的穿透率皆較未摻雜的樣品高，在氧化鋅系統中此範圍的吸收是由缺陷所造成[34]，例：氧的空孔、鋅的格隙原子，利用光學的分析同樣顯示鈷的摻雜有降低缺陷的能力，從某些角度看來鈷除了幫助其他原子排列在適當位置外，本身也是處於我們想要的置換型位置，因此顯現大幅降低載子濃度的結果。摻雜鈷能增加氧吸收的效果對氧化鋅 DMS 而言降低系統中鈷原子團發生的機會，也意味鈷和氧也有相當強的結合能力，對於整個系統的研究是有助益的。

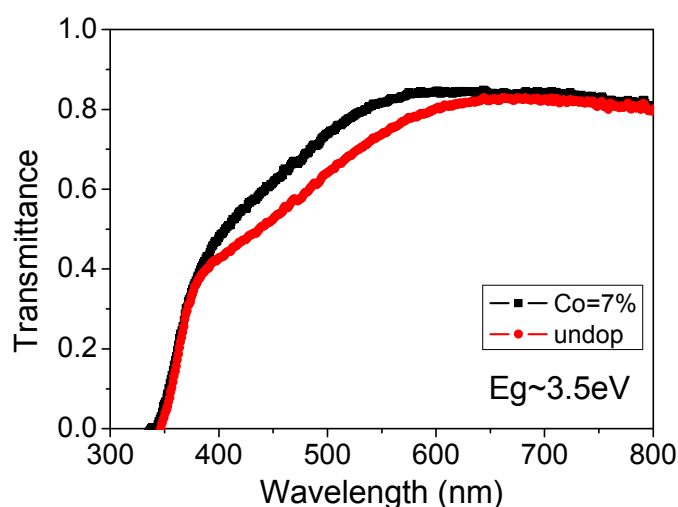


圖 4-4 未摻雜以及 Co=7%氧化鋅的穿透光譜分析

4-1-2 優選方向氧化鋅 DMS

使用不同大小面積的鈷片控制鈷的摻雜濃度為 7% 及 10%，鈷的成分分析是利用 ICP-MS 以及 EDS，並利用 SQUID 量測 $\text{SiO}_2/\text{ZnCoO}$ 以及 $\text{glass}/\text{ZnCoO}$ 在室溫的磁性質結果如圖 4-5 所示，樣品在室溫下皆具有鐵磁性質，其中二氧化矽基板 $\text{Co}=7\%$ 的樣品矯頑場為 35 Oe 比 $\text{Co}=10\%$ 的 10 Oe 大了許多，此外 $\text{Co}=7\%$ 的飽和磁化量值為 60 emu/cc 也較 $\text{Co}=10\%$ 的 45 emu/cc 大了 33%，兩個樣品的結果顯示磁性質並不與鈷的摻雜量成正比例增加，反倒是在 $\text{Co}=7\%$ 為較佳條件， $\text{Co}=10\%$ 的飽和磁化量下降以及矯頑場減弱推測是鈷原子之間的平均距離縮短所造成，10% 樣品裡的鈷原子間距比 7% 的樣品縮短，鈷原子間距的變化影響磁交相互作用力，使得部份的鈷原子彼此傾向以反平行方式排列導致磁矩相互抵銷，這在 M. Venkatesan 的結果[35]也顯示在氧化鋅中過多的摻雜物反倒會使飽和磁化量降低，推測原因也為磁性原子磁矩的相互抵銷，然而也有飽和磁化量隨著摻雜量增加而上升的文獻[32]，文中宣稱一直到 $\text{Co}=25\%$ 仍未顯示有析出相產生，但以其使用自旋塗佈 (spin-coating) 的製程方式，在鋅與鈷的原子比為 3:1 的情況下，製程上很難做到鈷原子的均勻分布，推測其系統中仍然是有鈷的析出物產生導至產生相當大的 μ_B/Co 值。而 $\text{glass}/\text{ZnCo}_{0.07}\text{O}$ 同樣也能在室溫下觀察到鐵磁性質，由於玻璃基板的背景訊號較大，所

以結果中的飽和磁量化的誤差也較大。

然而，假使在系統中有金屬鈷原子團的存在，理論上鈷原子團的大小及數量會隨著摻雜量增加而變大，並增強鐵磁性質，但本實驗結果卻顯現了相反的趨勢，顯示 Co=7%樣品在室溫下的鐵磁性來源不是由鈷原子團貢獻並且是較佳的摻雜濃度，雖然不能直接排除鈷原子團存在，卻是個間接排除鈷原子團貢獻室溫鐵磁性訊號的推論。



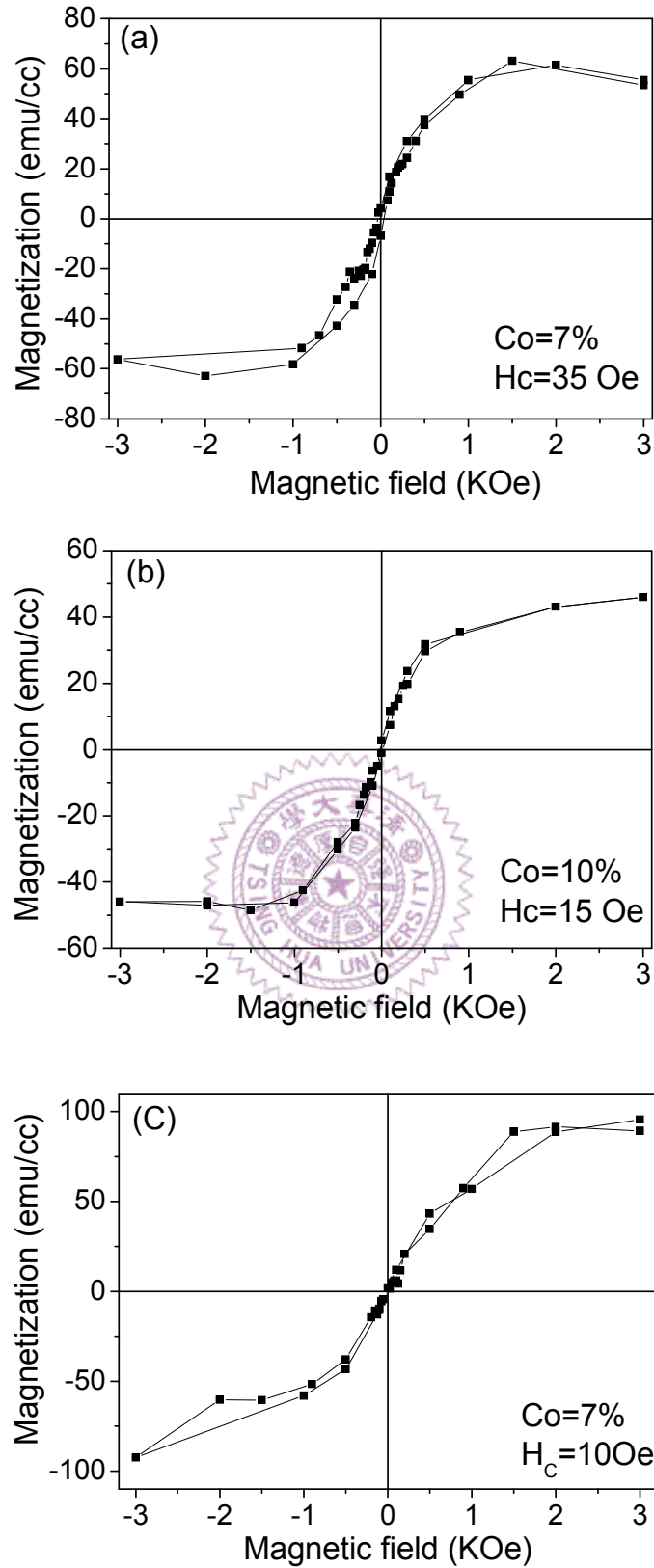


圖 4-5 300K 下量測(a) $\text{SiO}_2/\text{ZnCo}_{0.07}\text{O}$ (b) $\text{SiO}_2/\text{ZnCo}_{0.1}\text{O}$

(c) $\text{glass}/\text{ZnCo}_{0.07}\text{O}$ 的磁滯曲線

室溫測得的磁滯曲線證實 $\text{ZnCo}_{0.07}\text{O}$ 樣品具有鐵磁性質，所以在 5K 量測電阻對磁場的變化來觀察氧化鋅 DMS 的磁性原子與流動載子之間的交互作用所造成的磁阻變化，如圖 4-6、4-7 所示，使用 van der pauw 四點探針的方式在 5K 量測兩種基板中不同外加磁場方向、不同通氧量樣品的等溫 RH 曲線，並且量測未摻雜氧化鋅做為參考，結果發現在兩個方向量測的趨勢相同，在未摻雜的氧化鋅產生負磁阻的行為，而在摻雜鈷的氧化鋅樣品中則表現正磁阻的行為，在 DMS 文獻[27]、[36]中認為影響正負磁阻的表現有以下幾個因素，隨著磁場增大依序為：1.根據 weak localization(WL)理論推測電阻會在靠近零場處有極遽的下降，並在較低溫度時容易觀察到由 WL 所導致的負磁阻表現。2.DMS 系統中由於傳導載子的 s 電子會與定域化(localized)的過渡金屬原子 d 電子產生 s-d 的交互作用，在外加磁場下 DMS 導帶能階分裂成為兩個次能階(sub-band)，能階分裂使得電子必須重新分布，單方向的從高能次能階往低能次能階移動，並隨著過渡金屬原子磁矩排列序化的增加會使得 Thomas-Fermi 半徑(R_s)加大， R_s 增加會導致過渡金屬原子遮蔽效應的庫倫位能減弱並造成擾動增加，使得摻雜過渡元素的 3d 軌域與半導體基材的導帶做混層，而使過渡原子的外層電子能散射導帶的傳導電子，因此藉由 s-d 交互作用能觀察到正磁阻的表現，並且 s-d 交互作用力會隨著摻雜量增加以及溫度降低

而更為顯著。3.在更大磁場時，由於磁矩皆已序化，會減弱自旋非序化(spin-disorder)的散射，並使得電阻值下降，產生負磁阻表現。三個因素會互相競爭，量測溫度以及摻雜濃度也會影響，所以量測的結果是彼此相互競爭的結果，並由主導的因素表現出來。

未摻雜鈷的氧化鋅樣品所顯現的負磁阻表現與[37]所見結果相同，並推測其原因是由 WL 效應[38]所造成。摻雜鈷的樣品無法看到 WL 理論在零場附近的負磁阻表現，推測主要是 Co=7%以及 5K 的量測溫度下 s-d 交互作用力相當強，s-d 效應成為主導因素因此顯現正磁阻的表現，並隨著磁場增加而使磁阻加大，在達到最大值後 spin-disorder 的因素開始顯現並使 MR 曲線下降。

而低氧壓樣品的 MR 值皆大於高氧壓樣品的結果，並沒有相關文獻報導在相同摻雜物濃度、不同載子濃度(調變通氧量)對 MR 的影響，但推測其結果應該是由載子濃度差異所導致，在 2.0sccm 樣品的載子濃度較高，所以其 s-d 交互作用力也相對較強，因而顯現較大的 MR 值。IBD 所鍍製 $\text{ZnCo}_{0.07}\text{O}$ 薄膜在 5K 的磁電阻可以高達 35%，相較餘文獻所報導的 MR 值[27]，我們的氧化鋅 DMS 在低溫的 MR 值是相當高的，也意味著系統中的 s-d 交互作用力相當的強，這與 Coey 的 impurity band model 中講述未填滿的 3d 軌域必須與 impurity band 產生混層才能創造較高的居禮溫度相符。

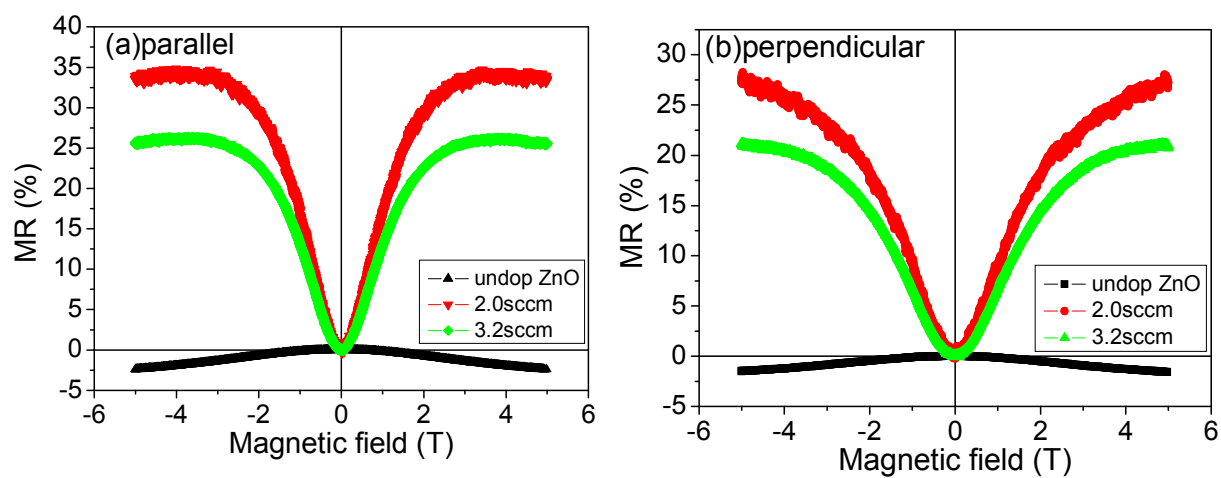


圖 4-6 在 5K 下量測 $\text{SiO}_2/\text{ZnCo}_{0.07}\text{O}$ 的 R-H 曲線

(a)磁場//膜面方向 (b)磁場 \perp 膜面方向

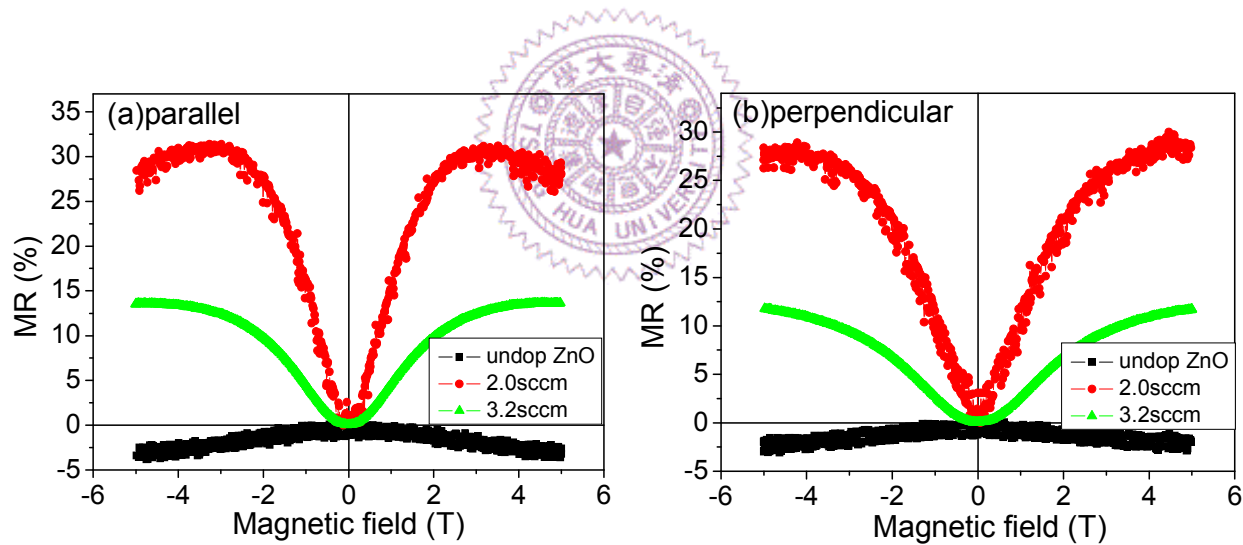


圖 4-7 在 5K 下量測 $\text{glass}/\text{ZnCo}_{0.07}\text{O}$ 的 R-H 曲線

(a)磁場//膜面方向 (b)磁場 \perp 膜面方向

4-1-3 鈷原子團的排除

R. J. Kennedy[13]發表利用量測變溫電阻可以用來判斷 TiCoO_2 薄膜內有無金屬鈷原子團析出物的分析方法，同樣在氧化鋅的系統中也用 R-T 的分析方法區分系統是否為 DMS[40]，因此，我們在 ZnCoO 薄膜中也做相同地分析來判斷薄膜內是否有鈷原子團存在。

在半導體內有金屬原子團析出的電傳輸性質會與金屬原子均勻分佈的情形大為不同，前者會變成跳躍式(hopping)的傳輸，電子在金屬顆粒間做跳躍式的傳導，導致 R-T 依循 $\ln \rho \sim (T_0/T)^{0.5} + C$ 的關係式，所以在 $\log R-T^{-0.5}$ 曲線中會呈現線性關係；後者接近半導體的導電情形在 $\log R-T^{-0.5}$ 中不為一直線，圖 4-8 是量測不同通氧量 glass/ $\text{ZnCo}_{0.07}\text{O}$ 樣品的 $\log R-T^{-0.5}$ 曲線並且從低溫做線性的重合，三條曲線大約在 60K 就開始偏離線性的行為，表示在製程中已經將鈷做有效地氧化且均勻分散於氧化鋅的基材中，並證實沒有鈷原子團存在的情形。利用電傳導性質分析是否有微小的金屬析出物，相對一般複雜的微結構分析有其便利以及省時的優點。

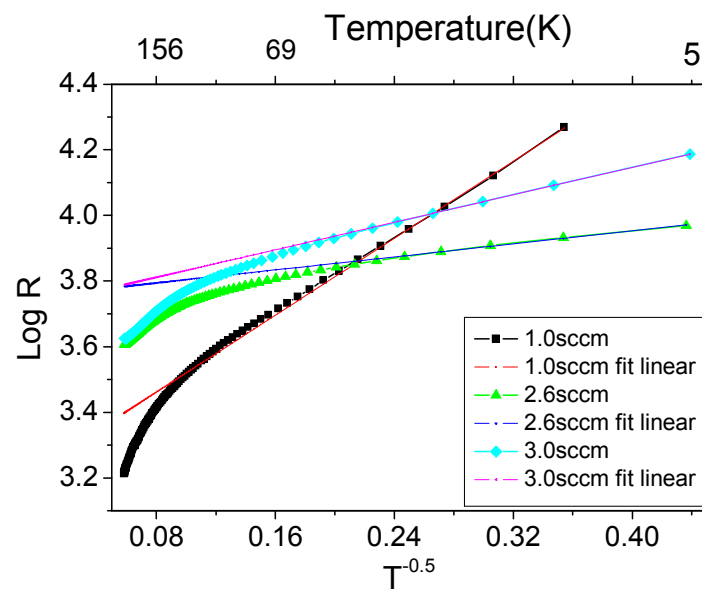


圖 4-8 不同通氧氣量 glass/ZnCo_{0.07}O 的 logR- $T^{-0.5}$ 曲線



4-2 磊晶氧化鋅薄膜

DMS 系統是要讓通過的電子產生極化的現象，考慮到實際應用價值，除了提升系統居禮溫度使其超過室溫的課題外，薄膜的結構也必須往上提升至磊晶的程度，因為當薄膜結構不佳時，內部會有大量的晶界存在晶粒間，這些晶界都會讓通過的電子散射導致電子失去維持自旋狀態的能力，並使極化率下降，甚者失去極化的能力。有鑑於此，本節致力於提升氧化鋅薄膜的結構性質達到磊晶程度。

4-2-1 室溫製程磊晶氧化鋅薄膜

使用單晶的(001)矽基板，經過氫氟酸的酸洗以及去離子水的淨化後，可將矽基板上的原生氧化層去除，酸洗處理後的基板才進行鍍製，膜層結構為矽基板(001)/銅 40nm/氧化鋅 40nm，厚度經由 AFM 以及石英震盪片做校正，室溫製程並調整電源供應器的功率控制鍍膜速率，藉由 XRD 分析結構的結果如圖 4-9，除了矽基板的背景峰值外，只發現銅(200)以及氧化鋅(0002)的峰值，沒有觀察到其他多餘的峰值，銅及氧化鋅的峰值強度相對單晶矽(002)峰值強度而言高出許多，所以推測此結構是比優選方向更佳的结构，因此利用 Φ -scan 分析膜層之間的堆疊關係，如圖 4-10 所示，發現四根銅的{111}峰值顯示銅為完美的四軸對稱結構，Cu(200)相對 Si(001)旋轉了 45 度，結果

證實 Cu(200)為磊晶結構；氧化鋅的部分則發現有 12 根 $\{10\bar{1}1\}$ 峰值，顯示此氧化鋅為少見的十二軸對稱結構，並且也證明 ZnO(0002)的磊晶情況。

當氧化鋅 c 軸[0002]垂直膜面時，只能產生六軸對稱的結構，如此並不能夠解釋所觀察到的十二軸對稱結構，詳細觀察氧化鋅及銅的界面，發現氧化鋅在銅(200)上方有兩個狀態的堆疊方式，並且兩個情況產生的機率及能量是均等的，如圖 4-11 示意圖所示，A、B 兩種晶粒在水平膜面方向彼此相互夾 90 度，在 A grain 及 B grain 各貢獻六軸對稱的情形下，可以解釋圖 4-10 觀察到的十二軸對稱氧化鋅磊晶結構，這是一個少見的雙磊晶結構(bi-crystal structure)，也就是在水平膜面方向上有兩種排列的可能性，值得一提的是在 IBD 系統中此結構的再現性趨近於百分之百。

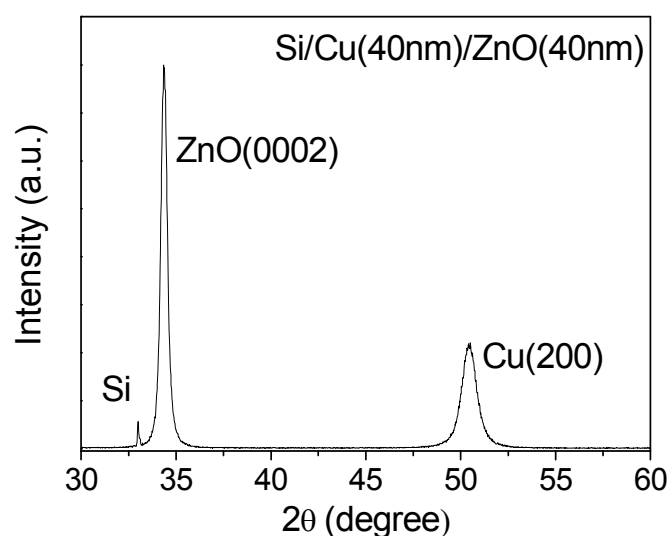


圖 4-9 Si/Cu/ZnO XRD 分析

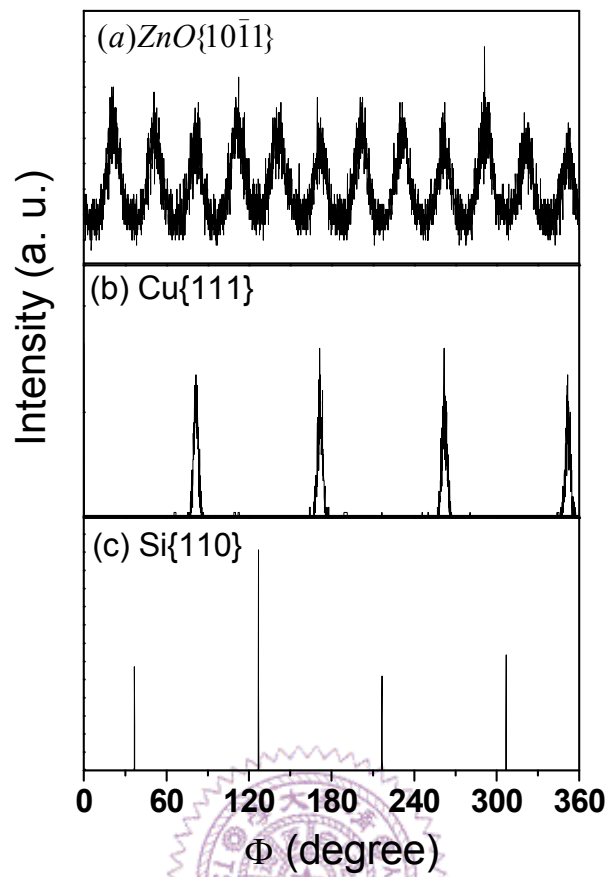


圖 4-10 Φ -scan 分析 Si/Cu/ZnO 薄膜的膜層間磊晶堆疊關係

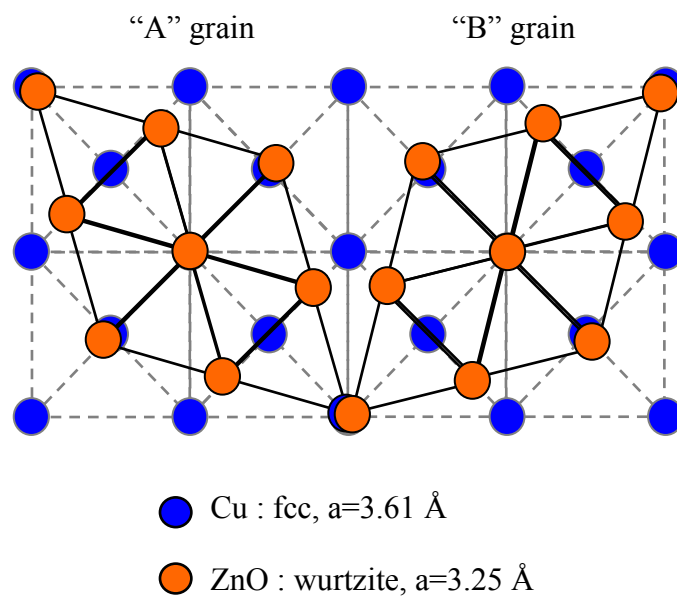


圖 4-11 銅與氧化鋅界面在水平膜面方向的兩種氧化鋅晶粒

示意圖，彼此呈 90 度交錯的排列方式

在製程參數中比較不同通氧量的 XRD 結果如圖 4-12，發現通氧量同樣會對氧化鋅(0002)的繞射角以及半高寬(FWHM)產生影響，如圖 4-13 所示，氧化鋅(0002)繞射角隨著通氧量增加而往低角度偏移，並且 FWHM 在氧壓超過 1.5sccm 之後都維持在 0.4 度的情況，顯示通氧量越高的情況進入晶格中的氧原子越多使得氧空孔缺陷較少，因此提升了氧化鋅薄膜的結構性質。

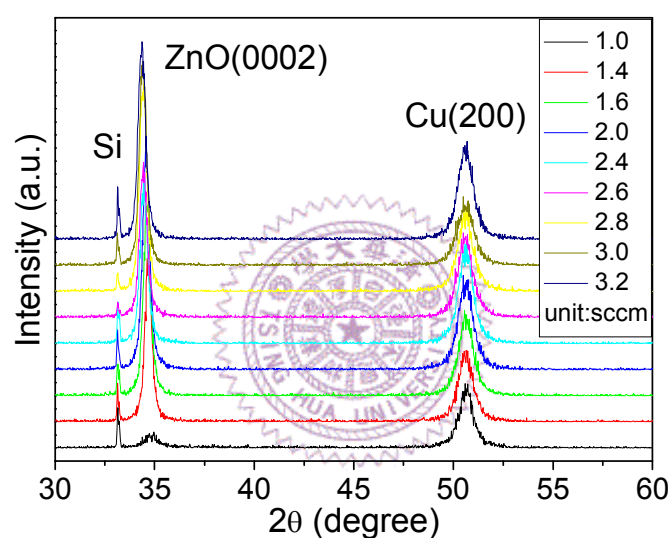


圖 4-12 不同通氧量 Si/Cu/ZnO 的 XRD 分析

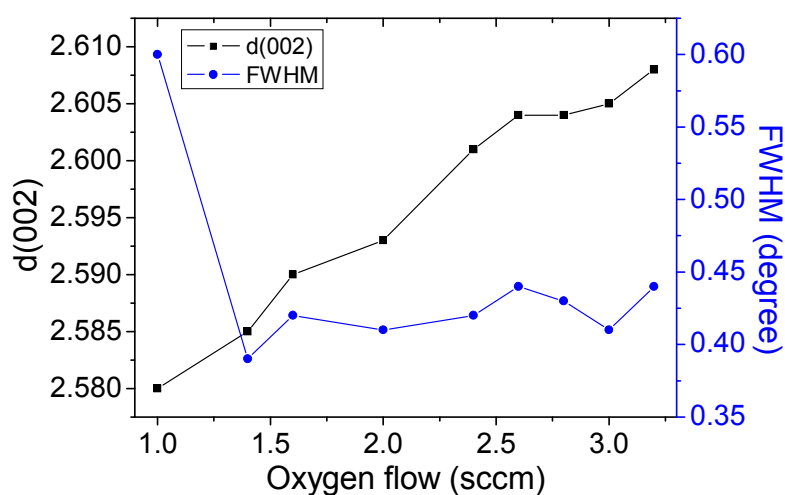


圖 4-13 Si/Cu/ZnO 不同通氧量對繞射峰值以及半高寬的影響

4-2-2 磊晶結構氧化鋅 DMS

在氧化鋅磊晶結構中摻入鈷原子，同樣用貼靶的方式控制鈷濃度，經過 ICP-MS 以及 EDS 的成分分析鑑定鈷濃度為 7%及 10%，通氧量控制在 2.6-3.2sccm，樣品的 XRD 分析如圖 4-14，加入鈷的氧化鋅薄膜與未摻雜的 XRD 結果相仿，仍然維持纖鋅礦(0002)磊晶結構，並且沒有觀察到其他多餘峰值出現，顯示鈷原子能夠溶入氧化鋅的結構中，並且有效地置換鋅原子的位置而不產生析出。

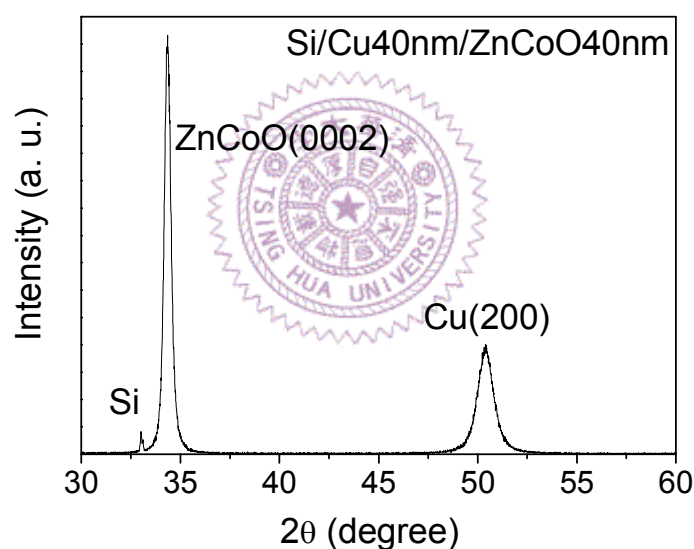


圖 4-14 Si/Cu/ZnCo_{0.07}O XRD 分析

磁性質的量測如圖 4-15 及圖 4-16，利用 SQUID 在室溫下測量 Co=7%以及 10%的磁滯曲線，兩濃度的樣品同時都能觀察到磁滯的情形，顯示其在室溫下仍能具有鐵磁性質，IBD 系統在室溫製程下成功製備出居裡溫度達室溫的氧化鋅稀磁半導體，同樣的情形仍然顯示

Co=7%的飽和磁化量較 Co=10%大，顯示在我們的系統中 Co=7%的
 摻雜量為較佳條件。

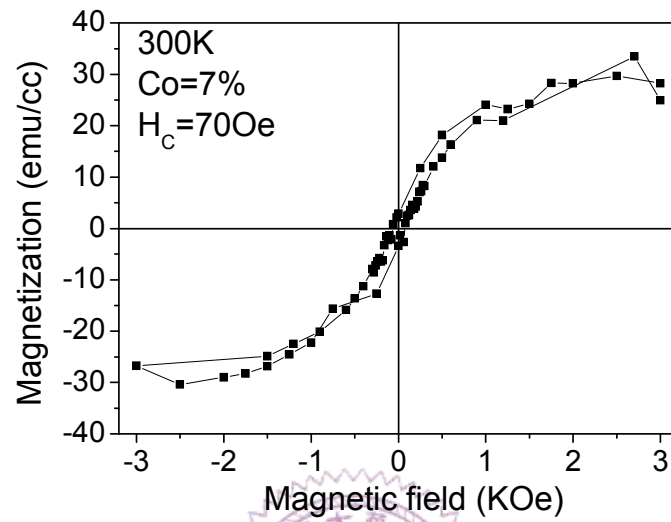


圖 4-15 Si/Cu/ZnCo_{0.07}O 300K 磁滯曲線

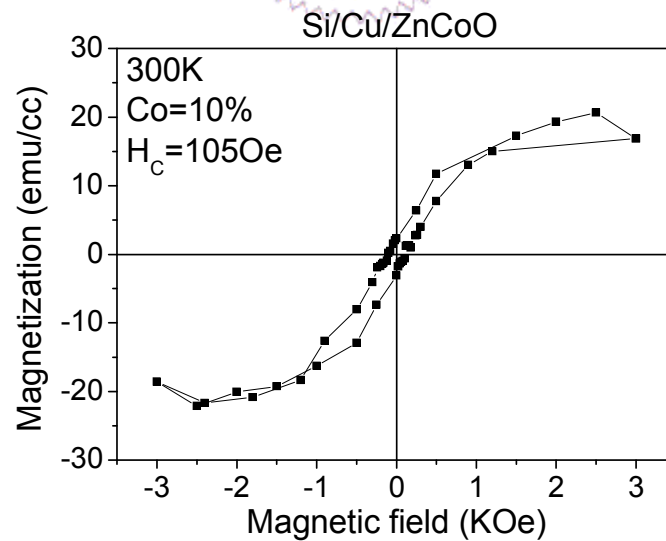


圖 4-16 Si/Cu/ZnCo_{0.1}O 300K 磁滯曲線

4-2-3 鈷原子團的排除

Si/Cu/ZnCo_{0.07}O 的樣品利用 XPS 做成分分析，並利用它能判別原子價數的優點，做為判定樣品內鈷原子價數的依據，圖 4-17 為 XPS 對鈷原子成分分析的結果，結果顯示只有 Co 2p_{1/2} 及 Co 2p_{3/2} 的峰值，並且其能量差為 15.6eV，這結果排除了鈷原子存在的可能性，因為系統若是產生鈷原子團，在 XPS 中此兩峰值的能量差為 15.05eV [32]，因此，此結果能夠排除氧化鋅中有鈷原子團的存在。

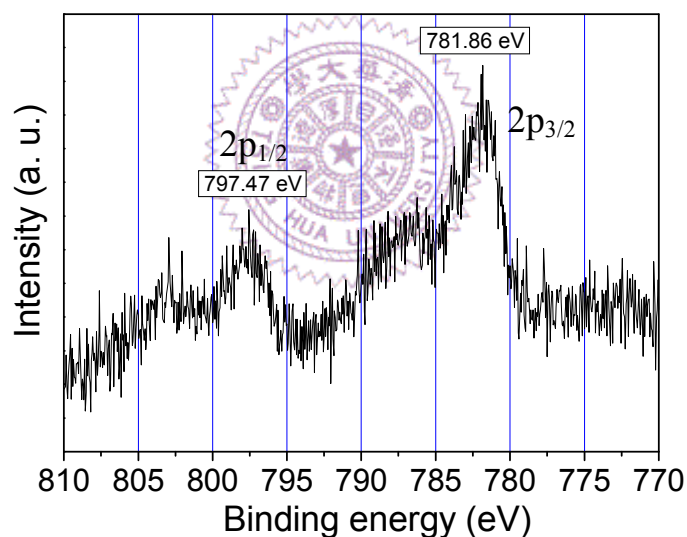


圖 4-17 利用 XPS 分析 Si/Cu/ZnCo_{0.07}O 的鈷原子價數

Si/Cu/ZnCo_{0.07}O 樣品也用 MFM 做磁力影像分析，結果如圖 4-18，從掃描的表面影像以及磁力影像看來，並沒有巨觀的磁性原子團被觀察到，表面的高低起伏純粹是其表面粗糙度，並不與磁力影像相符合，顯示並無巨觀的磁性顆粒存在。

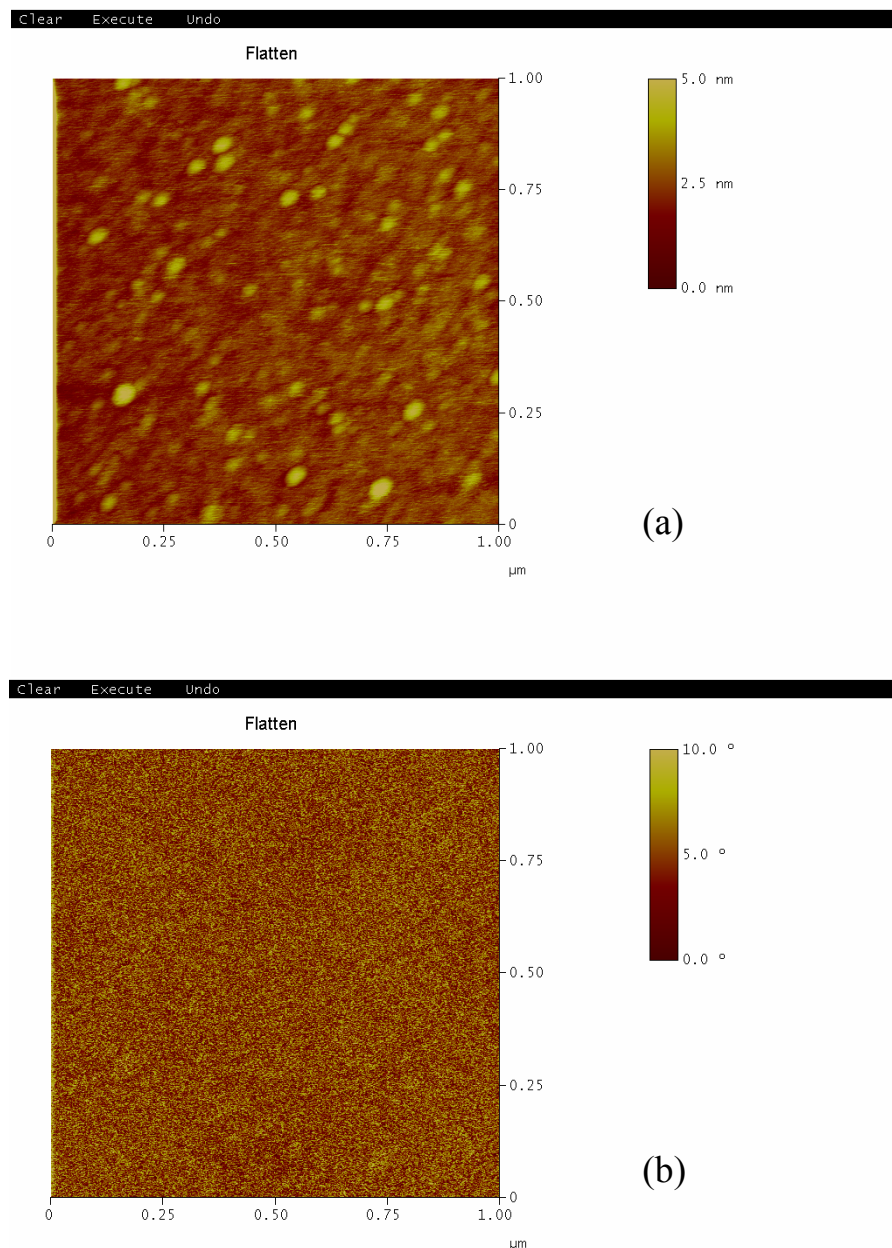


圖 4-18 Si/Cu/ZnCo_{0.07}O 利用 MFM 分析(a)表面影像 (b)磁力影像

除了使用 XPS 以及 MFM 的表面分析排除鈷原子團存在，進一步使用高解析度穿透式電子顯微鏡(HR-TEM)分析氧化鋅磊晶薄膜的微結構，在整個橫截面(cross-section)的氧化鋅膜層中沒有觀察到鈷原子團的存在，如圖 4-19、4-20 所示，由於 3010 的 TEM 解析度可達原子級，此等大小的鈷原子團在室溫下也會由於熱擾動的關係呈現超順磁(super-paramagnetic)狀態，無法在室溫貢獻鐵磁性值，此最直接有力的證據也與 XPS 的結果相同，排除了在室溫觀察到的鐵磁訊號是由鈷原子團所貢獻。

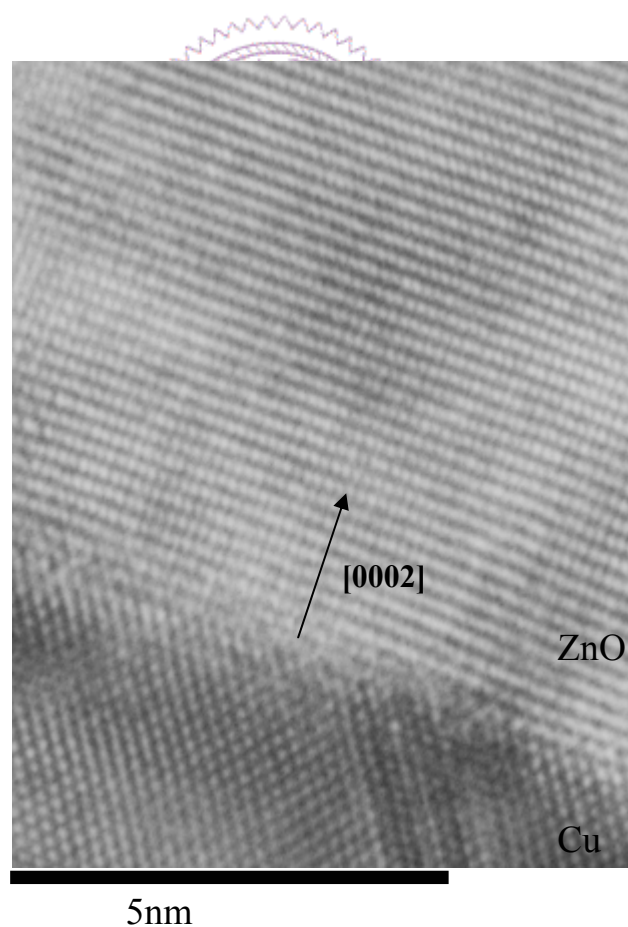


圖 4-19 Si/Cu/ZnCo_{0.07}O 結構中，銅與氧化鋅界面之間的原子影像

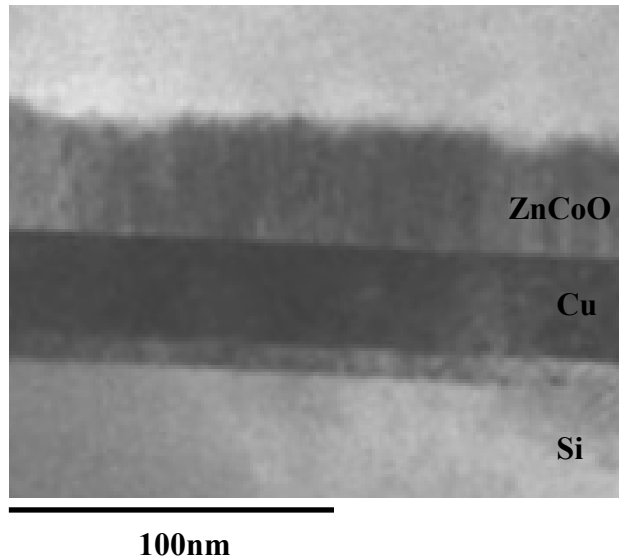


圖 4-20 Si/Cu/ZnCo_{0.07}O 結構的橫截面 TEM 分析

以上幾個表面以及微結構的分析皆用來證明系統內的鈷原子已被均勻分散在基材中，磁原子團的排除在 DMS 中是相當重要的，因為並不希望鐵磁性貢獻來自於磁原子團，即便如此能產生鐵磁性，在系統中滿佈磁原子團與基材的非均質(inhomogeneous)界面並且再度產生 Schottky barrier，如此變失去 DMS 原本要改善鐵磁金屬與半導體界面的本意，所以分析排除磁原子團的技術與提升 DMS 的居禮溫度都是同等重要。

4-2-4 鐵磁性來源

以往的 super-exchange 以及 double-exchange 用來解釋氧化物系列的鐵磁性來源時皆有其不合宜之處，而藉由載子傳遞磁訊息的 carrier mediate 理論在某些近乎絕緣的 DMS 中也無法合理解釋，一直以來在氧化物 DMS 系統始終沒有比較好的鐵磁性來源推測，直到 M. Venkatesan [35]以及 JMD Coey [41]的兩篇文章，利用 donor impurity band 模型適當地解釋了氧化物系統中的鐵磁性來源。

在氧化物系統中，由於天生的氧空孔存於內部形成電子載子以及晶格的缺陷，當電子處於變形的晶格附近，電子與晶格應變場的交互作用會產生極化子(polaron)，如圖 4-21 所示，因此當電子形成及化子後，其移動受到晶格應變場的牽絆，使其自由載子的有效質量增加(effective mass)，有效質量增加能使自由載子維持穩定的自旋狀態，此現象在離子鍵結的系統中尤其明顯，例:氧化鋅、二氧化鈦。氧化物 DMS 系統要產生鐵磁性質必須要有足夠的極化子也就是足夠的氧空孔缺陷，如此極化子才有機會相互重疊。

缺陷會在導帶下方形成雜質能帶(impurity band)，而極化子只能穩定電子自旋狀態，要產生鐵磁性仍必須使此流動電子與過渡金屬原子的 d 電子產生交互作用才能傳遞自旋訊息，也意味著要有較高的居禮溫度能階中的 3d 電子軌域必須與 impurity band 產生混層的必要條

件，根據 Coey 的計算推測，過渡金屬系列中 d 電子軌未達半滿(ex: Ti) 以及超過半滿(ex: Co)的摻雜元素其 3d 軌域才會與 impurity band 產生混層，並且 3d 電子未達半滿的會與 impurity band 產生鐵磁耦合而超過半滿的會產生反鐵磁耦合，如圖 4-22 所示，但兩種情形皆會使過渡金屬原子間產生鐵磁性交互耦合而貢獻出鐵磁性質。

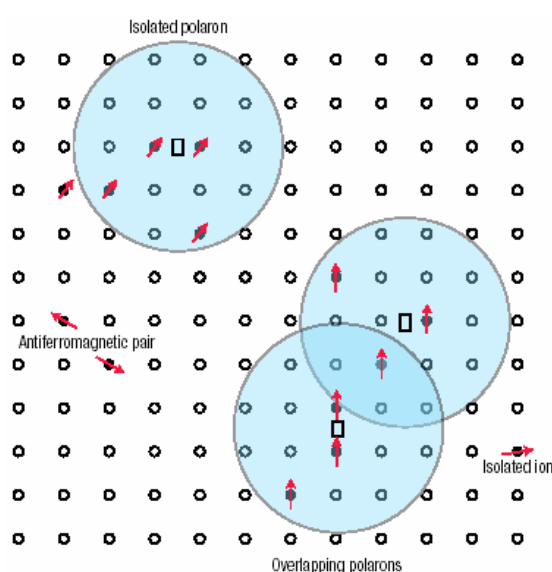


圖 4-21 極化子示意圖

(空心圓為陽離子位置、方形為氧空缺位置，氧原子未顯示)

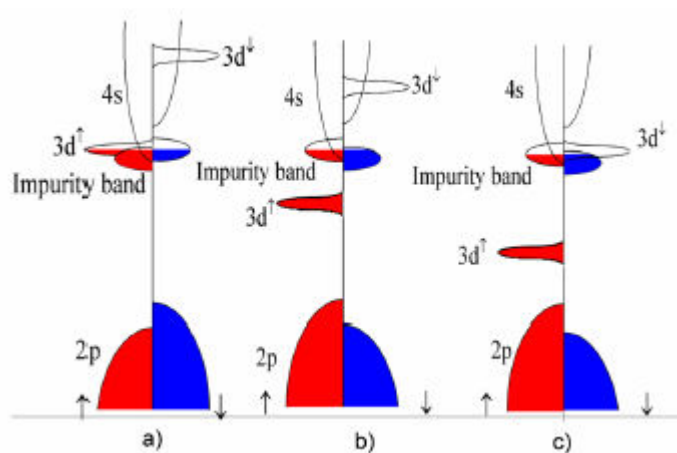


圖 4-22 能階密度示意圖(a)M=Ti (b)M=Mn (c)M=Co

4-3 DMS 鐵磁層與反鐵磁層的交互耦合

先前的實驗結果在室溫製程創造出 Si/Cu/ZnCoO 絕佳的磊晶關係以及新奇的 12 軸對稱氧化鋅結構，本節利用氧化鋅 DMS 在室溫仍具有鐵磁性質的特性，繼續在氧化鋅的上方堆疊反鐵磁層，探討 DMS 鐵磁層與反鐵磁層的鐵磁-反鐵磁交互耦合作用，由於要使反鐵磁層具有牽制(pinning)鐵磁層的效果，必須創造出反鐵磁層磁矩未完全抵銷平面(un-compensate plane)的 XRD 峰值才有機會觀察到此交互作用力，而從磁滯曲線中觀察到曲線偏移的現象。

4-3-1 sputter 鍍製銦錳

本實驗固定氧化鋅 DMS 的鈷濃度為 7%，並選用已經應用在磁紀錄中的銦錳(IrMn)合金做為反鐵磁層，銦錳的未完全抵銷平面為 (111)，一般不容易堆疊出此種成長方向的銦錳薄膜，必須要適當的底層(underlayer)以及製程條件做配合，膜層的設計如圖 4-23 所示，在 IBD 系統鍍完 DMS 樣品，後續在 sputter 系統堆疊銦錳反鐵磁層並在上方覆蓋鈦做為抗氧化保護層，由於 sputter 系統是本實驗室長期鍍製銦錳的機台，製程的條件較容易掌握，在鍍製銦錳之前先在丙酮中使用超音波震盪 10 分鐘，樣品放入機台後在真空中再使用電漿清除表面污染解決樣品有破真空的表面污染問題，XRD 結構的分析如圖



4-24 所示，除了銅以及氧化鋅的峰值外，可以在 41.4 度觀察到一個相當強的 IrMn(111)峰值，成功長出銥錳反鐵磁的磁矩未完全抵銷平面，並且獲得相當好的 IrMn(111)結構，此做法意外地能創造出相當好的反鐵磁結構唯一的缺點是必須犧牲鐵磁反鐵磁的界面。

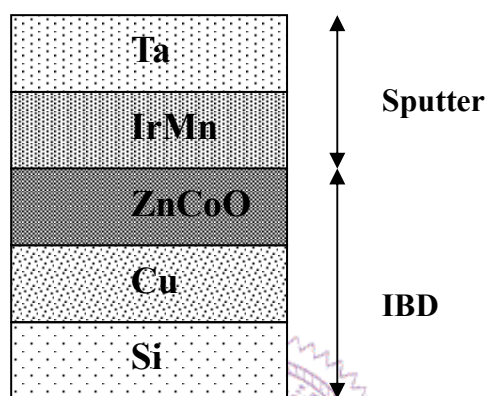


圖 4-23 Si/Cu/ZnCo_{0.07}O/IrMn/Ta 的結構示意圖

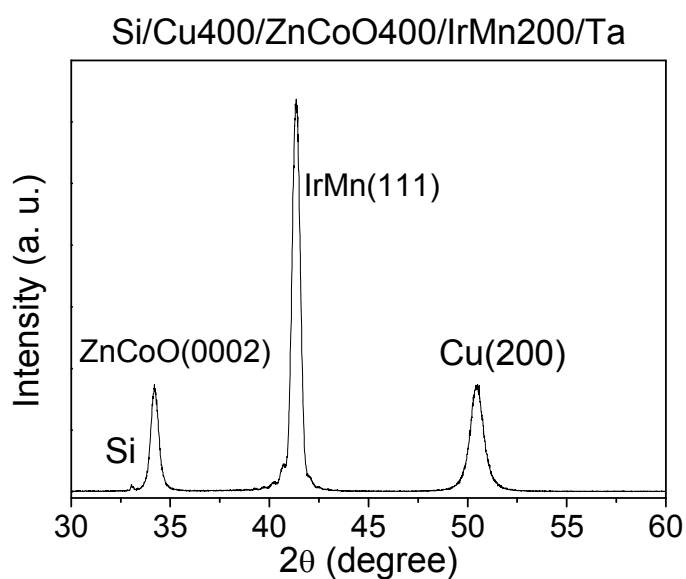


圖 4-24 Si/Cu/ZnCo_{0.07}O/IrMn/Ta 的 XRD 分析

銱錳的優點是其不需要做序化的動作，只是一般應用時仍然需要做場退火定義反鐵磁層的 0 度方向，然而一般在鐵磁-反鐵磁系統場退火是利用外加場以及鄰近的鐵磁層在高溫讓反鐵磁活化並設定方向，但有趣的是 DMS 有別於傳統認知的鐵磁層，其居禮溫度以及鐵磁性都較弱，場退火製程在此系統是否能發揮功效成為我們討論的一個課題。有趣的地方是有別於一般鐵磁反鐵磁系統都是 $T_C > T_N$ ，而此系統中卻是 $T_N > T_C$ 。

退火條件是在真空中做 200°C 持溫 15 分鐘的場退火，外加場為 1000Oe，場退火後的 XRD 如圖 4-25 所示，可以發現銅的峰值消失，並且 IrMn(111)的峰值並未產生偏移仍維持在 41.4 度，此外，推測可能形成銅矽的化合物以及部分擴散進入氧化鋅層成為摻雜物，銅矽的產生並不影響磁性質的量測，並且從 XRD 結果看來雖然底層的銅磊晶結構消失仍然不影響在上方氧化鋅以及銱錳的結構，而銅進入氧化鋅 DMS 成為摻雜物的影響則在之後的量測結果做討論。

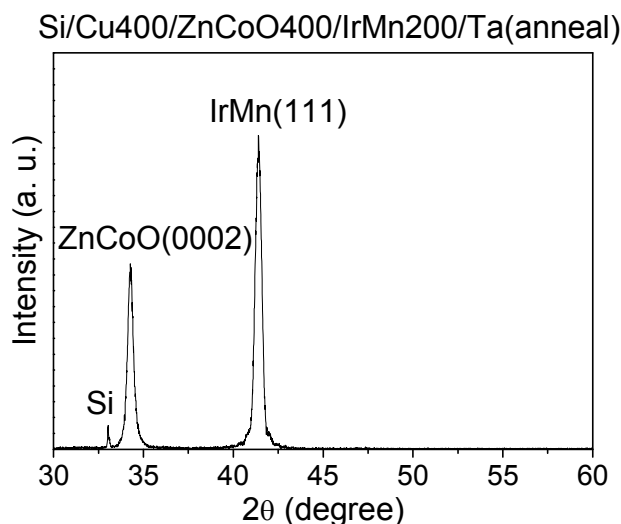


圖 4-25 Si/Cu/ZnCo_{0.07}O/IrMn/Ta 場退火後的 XRD 分析

Si/Cu/ZnCo_{0.07}O 在 5K 的磁滯曲線以及場冷(field cooling, FC)的磁滯曲線如圖 4-26，量測磁場皆沿著水平膜面方向，矯頑場大小約 155Oe 及 132Oe，可以證實在沒有添加銨錳之前 FC 不會造成曲線偏移的現象，因此排除 ZnCoO 與 CoO 貢獻到交換場的可能性。

將做過場退火以及未退火的 Si/Cu/ZnCo_{0.07}O/IrMn/Ta 樣品做 SQUID 的低溫磁性量測，將結果與未堆疊銨錳的樣品做比較，場退火樣品則是沿著場退火方向量測，並且利用零場冷(zero field cooling, ZFC)以及正磁場冷卻、負磁場冷卻的三種場冷方式在 5K 量測磁滯曲線，量測磁場皆沿著水平膜面方向，結果如圖 4-27、4-28 所示，圖中所示數據為磁滯曲線的 X 軸截距(+H_C、-H_C)以及磁滯曲線的中心點。兩個樣品的矯頑場皆比未添加銨錳層之前小，研判是因為使用丙酮及電漿清洗時，減薄氧化鋅層的厚度所導致的現象，這個推

測也能從堆疊了銨錳層後飽和磁化量降低證實之。

場退火樣品的 ZFC 曲線沒有如預期觀察到曲線偏離原點的情形顯示場退火並未發揮作用給反鐵磁層額外的異向性，並且推測氧化鋅在 200°C 時也已經完全失去鐵磁性，無法幫助設定方向，場退火喪失其設定反鐵磁層 0 度方向功能，所以無法觀察到 ZFC 曲線偏移。

令人雀躍地，兩個樣品都觀察到正場冷曲線往左偏移、負場冷曲線往右偏移，此正確的偏移趨勢顯示氧化鋅 DMS 與銨錳之間確實存在交互耦合作用力，由於曲線的偏移量並不顯著都只有 10~20Oe，推測在界面處因為錳搶氧的能力較鋅強因此會產生錳氧化物，另有破真空的污染以及清洗會造成氧化鋅表面起伏較大，幾種因素使界面的平整度變差，縱使有相當強的 IrMn(111) 優選方向，仍只能觀察到微弱的偏移量。此外，退火及未退火樣品每個鈷原子貢獻的磁化量為 $0.74\mu_B/\text{Co}$ 及 $0.71\mu_B/\text{Co}$ ，顯示藉由退火讓銅以及錳擴散進入氧化鋅中成為摻雜物抑或是過渡金屬錳的摻雜並沒有顯著提升氧化鋅的磁性質表現。

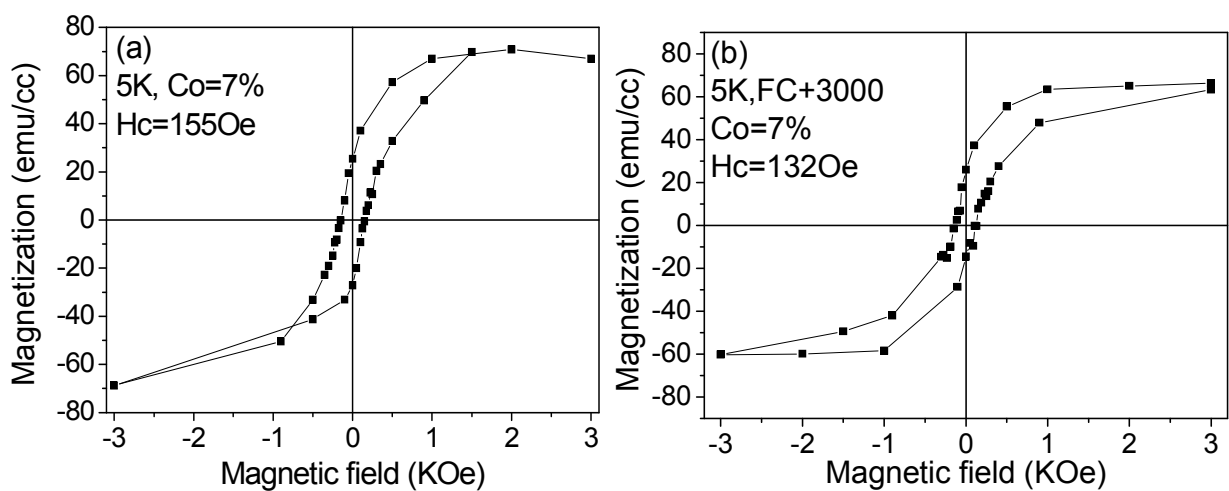


圖 4-26 Si/Cu/ZnCo_{0.07}O 在 5K 量測的磁滯曲線(a)ZFC (b)FC=+3000Oe

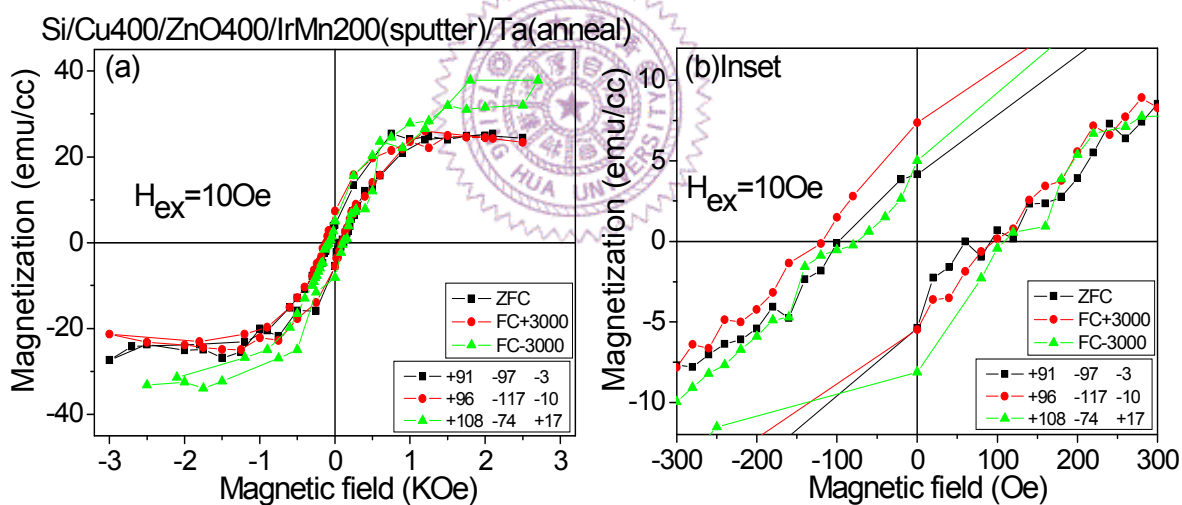


圖 4-27 (a)場退火 Si/Cu/ZnCo_{0.07}O/IrMn/Ta 在 5K 量測

三種場冷條件的磁滯曲線 (b)放大圖

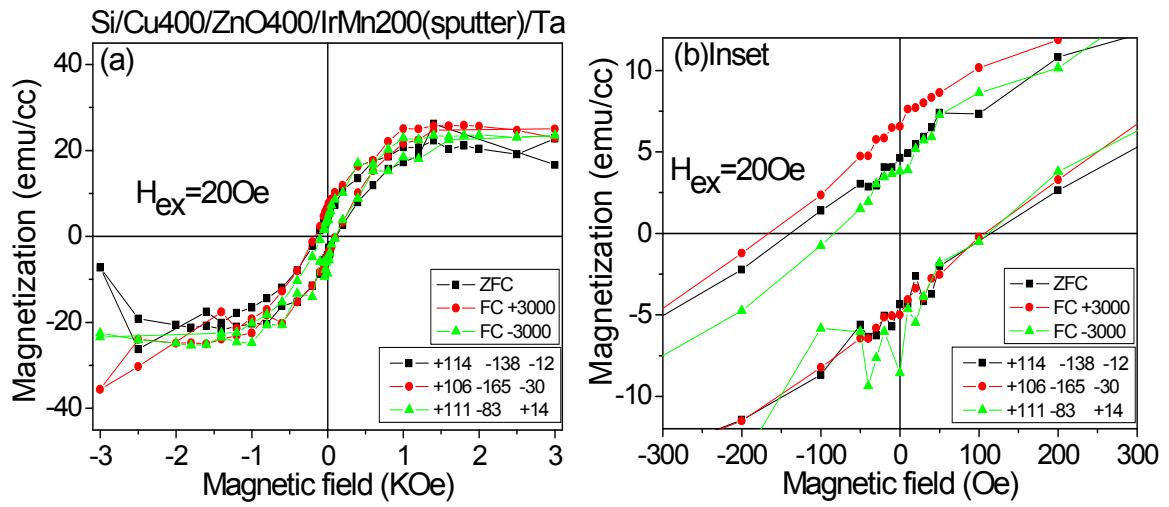


圖 4-28 (a) 未退火 Si/Cu/ZnCo_{0.07}O/IrMn/Ta 在 5K 量測

三種場冷條件的磁滯曲線 (b)放大圖



4-3-2 IBD 鍍製銱錳

前一節使用 sputter 機台鍍製銱錳的做法雖然能長出相當強的 IrMn(111) 優選方向，但是此做法必須破真空而污染界面做為犧牲，為了克服此問題，在同一機台鍍完樣品勢必是比較好的做法，所以開始在 IBD 系統上調變功率以及其他製程參數期望能重複 Si/Cu/ZnCo_{0.07}O/IrMn/Cu 的結構，但都只能鍍出微弱的 IrMn(111)，如圖 4-29 所示，造成此結果的原因推斷是 IBD 系統入射能量較大，容易形成錳氧化物的初始層，此做法雖然克服了樣品破真空的問題，但仍無法解決界面氧化能力差異的材料問題並造成銱錳結構不佳的缺點。

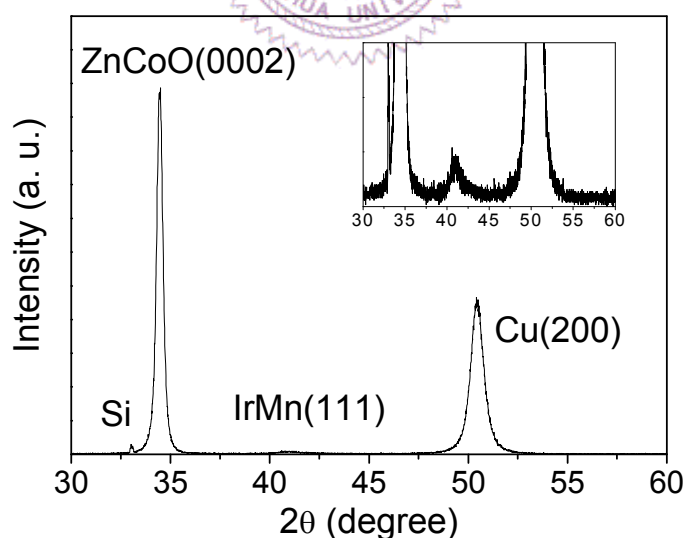


圖 4-29 在 IBD 系統完成的 Si/Cu/ZnCo_{0.07}O/IrMn/Cu 的

XRD 分析，插圖是放大強度較弱的區域

上述結構在 IBD 系統中界面問題仍然存在，並且 IrMn(111)的 XRD 強度變弱，為了徹底改善氧化鋅與銥錳界面以及反鐵磁層結構變差的問題，我們在氧化鋅與銥錳之間鍍上幾個原子層的銅做為緩衝層，期望犧牲一些鐵磁與反鐵磁的交互作用力強度換來徹底改善界面的問題，Si/Cu/ZnCo_{0.07}O/Cu1.5Å/IrMn/Cu 及其場退火後的 XRD 分析如圖 4-30 及圖 4-31 所示，銅的厚度是利用石英震盪片做精確的控制，可以發現 1.5Å 的銅做為緩衝後，銥錳可以順利的堆疊出(111)的優選方向，並且阻隔了錳與氧的直接接觸，雖然氧化鋅 DMS 與銥錳之間變成間接交互耦合，但是相較圖 4-23 的做法得到了比較完好的界面並增強了 IrMn(111)的 XRD 強度。

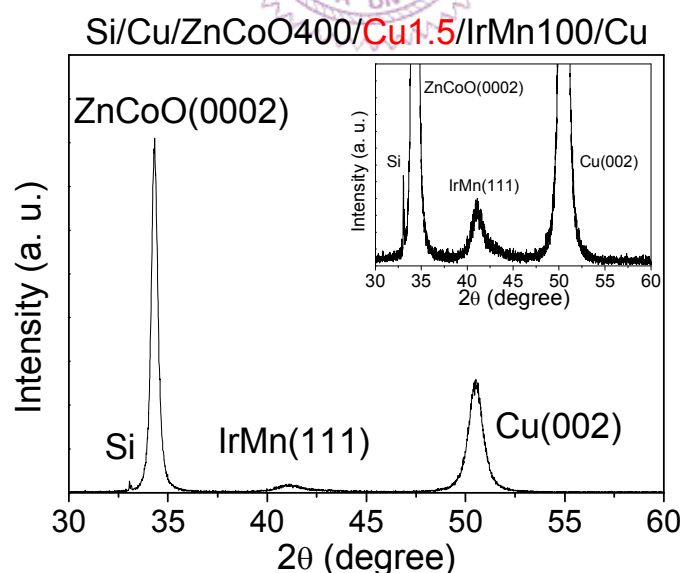


圖 4-30 Si/Cu/ZnCo_{0.07}O/Cu1.5Å/IrMn/Cu 的 XRD 分析，

插圖是放大強度較弱的區域

Si/Cu/ZnCoO₄₀₀/Cu1.5/IrMn100/Cu(anneal)

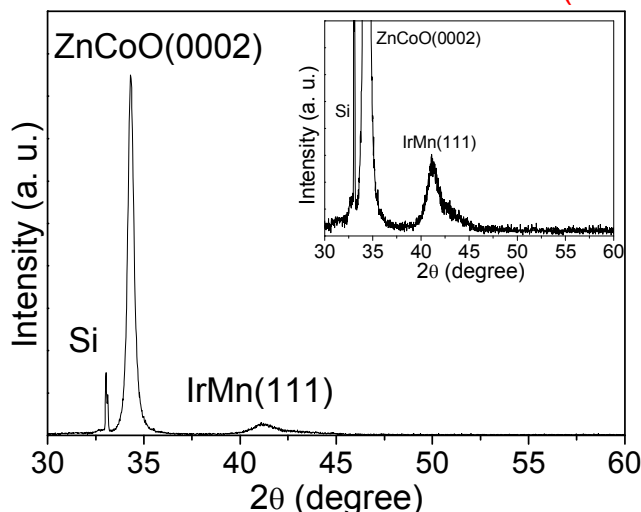


圖 4-31 Si/Cu/ZnCo_{0.07}O/Cu1.5Å/IrMn/Cu 場退火後的

XRD 分析，插圖是放大強度較弱的區域

將 Si/Cu/ZnCo₇O/Cu1.5Å/IrMn/Cu 的場退火及未退火樣品做相同的 SQUID 低溫量測，結果如圖 4-32 及圖 4-33 所示，兩者的 ZFC 曲線同樣都未產生偏移，顯示場退火的製程仍然沒有發揮功效，和先前使用 sputter 鍍製銥錳的結果相同。然而，場退火樣品矯頑場達 250Oe 較圖 4-26 中未添加銥錳的 155Oe 增大許多，並且觀察到 250Oe 的交換場；而在未退火的樣品矯頑場更明顯增大到 360Oe、交換場也變大到 550Oe，此結果顯示未退火樣品的磁性質明顯較場退火後的優越，推斷場退火製程可能破壞了銅緩衝層的阻隔保護作用，並使得銅以及錳的擴散嚴重，連帶使得界面情形惡化導致磁性質增加的較少，而未退火樣品的磁性質結果意味著銅緩衝層發揮其保護作用，徹底改善了界面的情形，使得磁性質能顯著地提升，並成功觀察到鐵磁反鐵磁的交互耦合現象[42]。

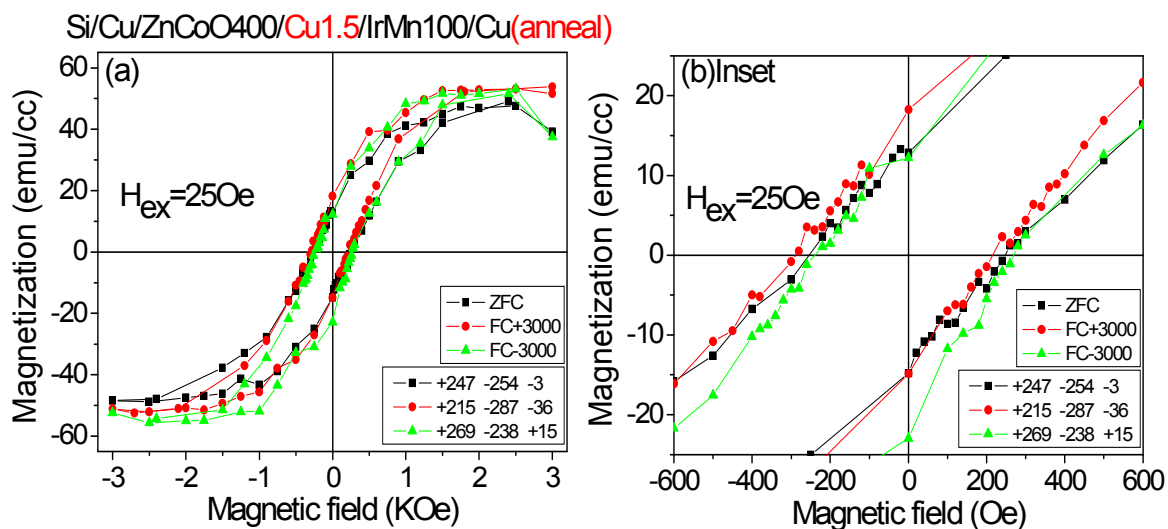


圖 4-32 (a)場退火 Si/Cu/ZnCo_{0.07}O/Cu1.5Å/IrMn/Cu 在 5K 量測

三種場冷條件的磁滯曲線 (b)放大圖

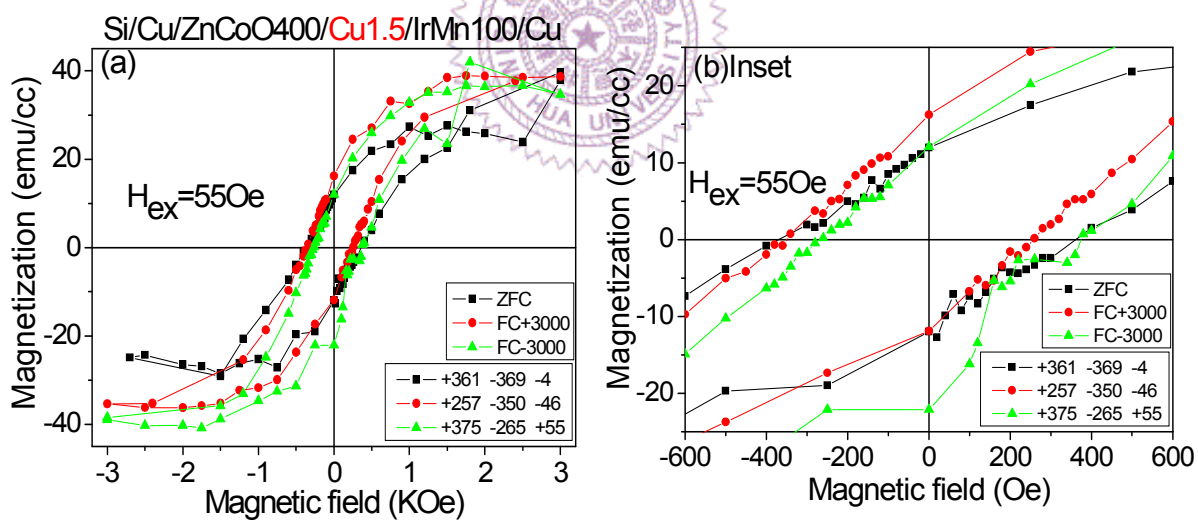


圖 4-33 (a)未退火 Si/Cu/ZnCo_{0.07}O/Cu1.5Å/IrMn/Cu 在 5K 量測

三種場冷條件的磁滯曲線 (b)放大圖

既然 FC 能使鈱錳有效牽制氧化鋅 DMS，在相同的樣品中將場冷強度由 3KOe 增加到 3TOe，量測結果如圖 4-34，場冷強度增加的結果發現了幾個明顯的變化，曲線的偏移量增加到 70~80Oe 顯示交換場強度上升，此外，飽和磁化量能增加推測是在室溫下部分反平行排列而磁矩相互抵銷以及部分磁矩散亂排列的鈱原子，由於受到大磁場的影響而往場方向排列，降至低溫後由於熱擾動下降無法回復到之前的反平行排列抑或是散亂排列的狀態而仍維持同方向的磁矩排列，因此能在低溫使飽和磁化量上升。此外，增大場冷強度，系統中鈱原子的磁矩在比較有序化的情形下，彼此的鐵磁交互耦合增強，使得磁矩翻轉時比較一致，因此可以觀察到 S^* 增加以及矯頑場下降的現象，鐵磁性增強的效果使得場冷曲線偏移的情形非常的明顯。

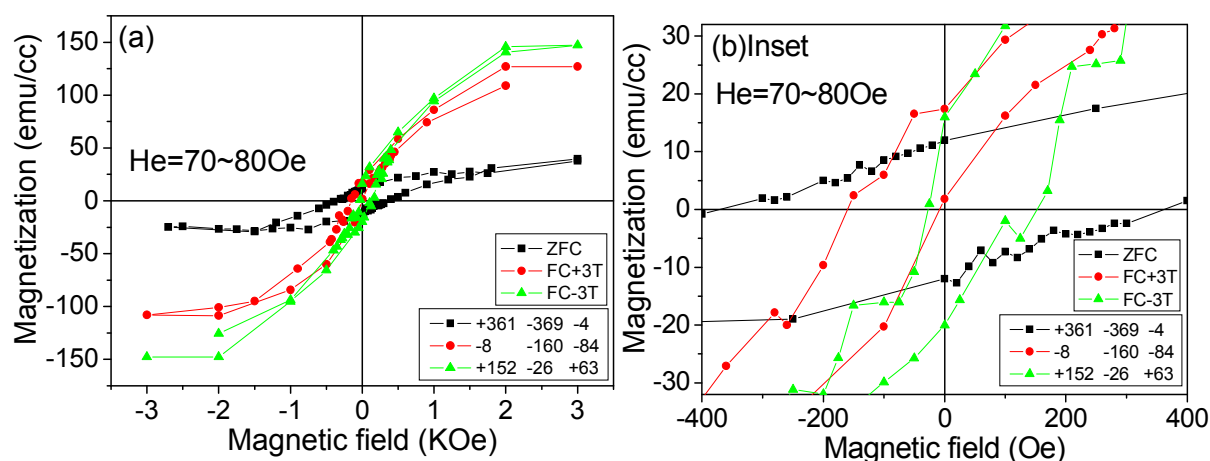


圖 4-34 (a)未退火 Si/Cu/ZnCo_{0.07}O/Cu1.5Å/IrMn/Cu 在 5K 量測

正負 3T 場冷及 ZFC 的磁滯曲線 (b)放大圖