

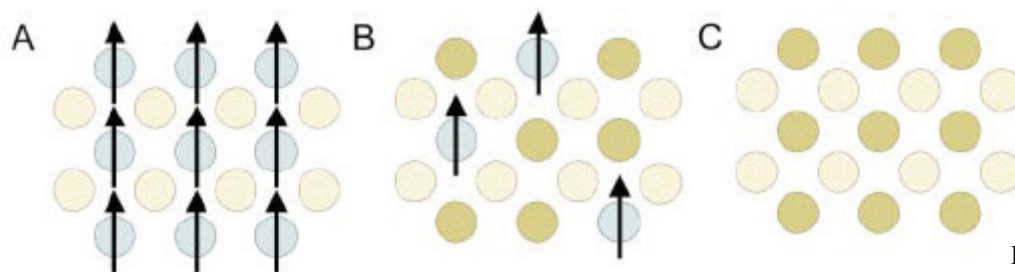
## 第二章 文獻回顧

### 2-1 稀磁性半導體簡介

#### 2-1-1 何謂稀磁性半導體

將磁性材料以及半導體材料兩者結合成單一元件的研究，早在 1960 年代就已經開始，當時發現了所謂的“concentrated”磁性半導體，例如：europium chalcogenides (EuSe、EuO) 以及 chromium chalcogenides ( $\text{CdCr}_2\text{S}_4$ 、 $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$ ) 等等，但是在這方面的研究受限於此類磁性半導體的居禮溫度(Curie temperature,  $T_C$ )大多無法超過 100 K，限制了這些磁性半導體的應用價值，因此導致磁性半導體的研究停滯不前，並且未受到太多重視。到了 1980 年代左右，開始有許多研究者注意到所謂的稀磁性半導體(diluted magnetic semiconductor, DMS)，也就是在半導體材料中摻雜少量的過渡金屬元素(多為磁性金屬)，這部分的研究到了 1998 年，藉由 H. Ohno [1]所發表的著作，將稀磁性半導體的研究提升到另一個階段。H. Ohno 提出在半導體材料中摻雜過渡金屬元素，使其成為集鐵磁性及半導體特性於一體的元件，而所謂的稀磁性半導體就是以半導體作為基材，再添加微量過渡金屬元素作為磁性來源，例如鐵、鈷、鎳等磁性元素。然而在這個系統中，必須考量的是所摻雜進入半導體基材的過渡金屬原子必須均勻分散於基材之中，使得整體呈現類似於稀薄溶液的狀態，所以稱之為

稀磁性半導體。圖 2-1 顯示磁性半導體、稀磁性半導體以及非磁性半導體三者的差異。



H. Ohno,  
Science **281**, 951 (1998)

圖 2-1 A:磁性半導體 B:稀磁性半導體 C:非磁性半導體

在稀磁性半導體中，半導體扮演電子傳導的角色，而過渡金屬原子則為磁性的來源，磁訊號的傳輸是經由傳導載子與過渡金屬原子的外層電子間產生交互作用，藉由載子在半導體基材中移動使得過渡金屬原子間因此產生溝通而保持相同的自旋極化方向，進而貢獻出整體的磁性質。因此在稀磁性半導體中，一個重要的研究議題就是所摻雜的過渡金屬元素的原子叢聚(clusters)或析出相(precipitates)的排除，因為這些相的產生將會成為稀磁性半導體中電子傳輸的散射中心，導致稀磁性半導體中電子的傳輸行為遭到破壞。反之，當傳導電子通過稀磁性半導體時，理論上其將會被極化成單一自旋極化方向，因此傳導載子成了自旋訊號的傳遞者，這個特殊的現象對於新興自旋電子元件的研究與應用上有其重要的價值。

## 2-1-2 稀磁性半導體的分類

稀磁性半導體一般可以依半導體基材分為：III-V 族、II-VI 族以及氧化物稀磁性半導體這三類。在 III-V 族的部分主要有 GaAs、GaN、InAs 等，而 II-VI 族方面則包括了 ZnS、ZnSe、ZnTe 等，氧化物半導體的研究則是以 ZnO 及  $\text{TiO}_2$  為主。這些半導體材料在現今的半導體製程中已經被廣泛的研究及應用，而且在產業技術上也是相對成熟的，所以在將來稀磁性半導體製程整合上的困難度將可以大大的減低。

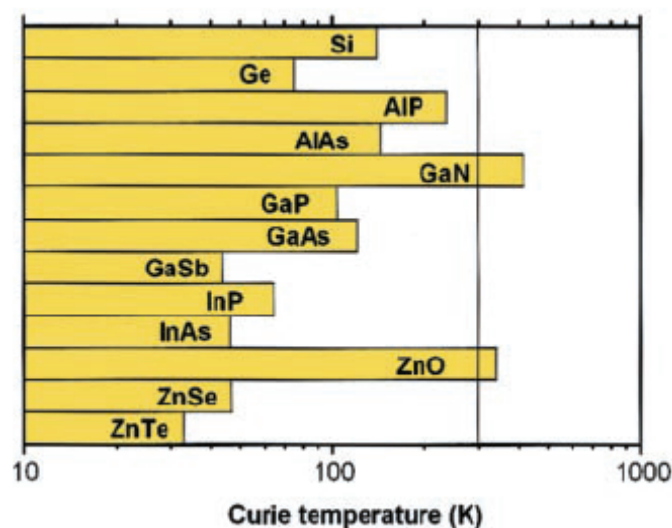
III-V 族半導體現今已被廣泛的利用在許多電子及光電元件中，因此以 III-V 族半導體為主的稀磁性半導體系統，將可以同時結合了電性、磁性以及光學性質，被視為極具潛力的自旋電子元件材料，同時 III-V 族半導體也可以容易的利用摻雜不同元素的方式來形成 n-type 或是 p-type 的半導體，但是若要使用 III-V 族半導體為基材必定會遭遇到低溶解度限制的問題，主要是因為基材與摻雜原子半徑差異過大及價數不同所導致。早期在 III-V 族稀磁性半導體的製程上，因為前述的一些限制，造成摻雜的過渡金屬原子的溶解度無法做到很高，所以必須提高製程的溫度以增加溶解度的上限，但是在高溫的製程環境下，摻雜原子的析出相也會伴隨著生成。這樣製程上的限制，一度造成 III-V 族稀磁性半導體的研究發展停滯不前。

1989 年，H. Munekata [2] 等人利用低溫分子束磊晶(LT-MBE)造成非平衡態之晶體成長，成功地克服低溶解度的限制，並且磊晶成長出 InMnAs 及 GaMnAs 薄膜，此一方法的發現使得半導體基材有更多的選擇，也開創了 III-V 族半導體為稀磁性半導體基材的發展。而在 II-VI 族稀磁性半導體方面，其與 III-V 族稀磁性半導體恰恰相反，因為此類半導體基材與所摻雜的過渡金屬元素具有相當的原子半徑以及相同的價數，所以具有較高的摻雜溶解度，這是 II-VI 族稀磁性半導體的一大優勢，但是其缺點就是此類半導體大多是寬能隙半導體，假如系統容易形成 n-type 半導體，那麼就不易藉由摻雜的方式來創造出 p-type 半導體，反之亦然，這也多少限制了 II-VI 族稀磁性半導體的應用程度。在氧化物稀磁性半導體方面，2001 年由 Y. Matsumoto [3] 等人所發表的文章中指出，以雷射蒸鍍法(pulsed laser deposition, PLD)成功成長出具有室溫鐵磁性的 Co 摻雜之  $\text{TiO}_2$  薄膜，此實驗結果使得氧化物稀磁性半導體受到相當的重視，也因此吸引了不少研究團隊的加入。近年來，除了以稀磁性半導體的室溫鐵磁性為研究目標之外，在這些材料中許多有趣且豐富的物理機制及現象，亦是這方面研究的動力來源之一。

### 2-1-3 居禮溫度的理論預測

在稀磁性半導體中，居禮溫度的提升一直是研究上重要的議題。所謂的居禮溫度，就是磁性材料中鐵磁態與順磁態的轉換溫度點。當溫度超過居禮溫度時，材料中的磁矩是散亂排列的，且磁矩間沒有交互作用力，這就是所謂的順磁態(paramagnetic state)。反之，當溫度低於居禮溫度時，材料中磁矩將會彼此產生交互作用力，並且貢獻出淨磁矩，此時就是所謂的鐵磁態(ferromagnetic state)。而稀磁性半導體的居禮溫度必須高於室溫才有其真正的應用價值。然而隨著實驗上技術的進步以及理論上室溫鐵磁性的預測，稀磁性半導體的研究在短短的幾年間急速地增加並且受到重視。在 2000 年時，由 T. Dietl [4] 等人，利用 Zener 的 p-d 交互作用模型，以平均場近似理論(mean-field theory)，將稀磁性半導體系統中所有的磁性貢獻用一個有效的淨磁場替代，簡化系統的複雜性，並經計算各種 p-type 半導體在 5 % Mn 摻雜以及傳輸載子為電洞的情況下，居禮溫度的預測值，如圖 2-2 所示。其中對 GaAs 的預測與當時實驗結果相符，而 ZnO 則是被預測有機會將居禮溫度提升至室溫以上的半導體基材，這篇報導使得近年來 ZnO 稀磁性半導體的研究相當熱門。隨後由 K. Sato [5] ~ [8] 等人，利用建構在局域自旋密度近似(local spin density approximation, LSDA)下的第一原理計算(ab initio calculations)研究了在 ZnO 中摻雜不同的過渡

金屬元素，其居禮溫度的理論預測值，分別探討了 ZnO 中有無摻雜載子的情況，如圖 2-3 所示。



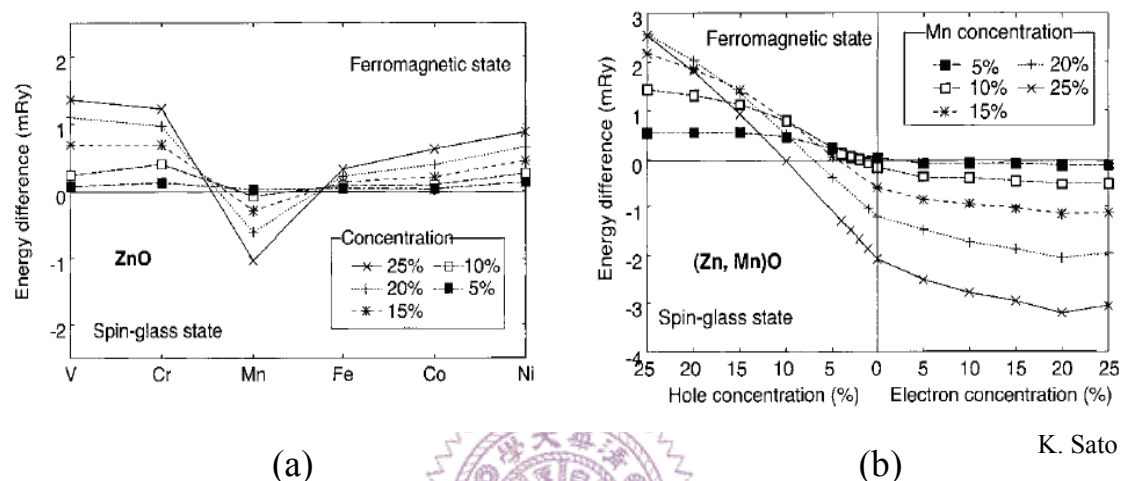
T. Dietl et al.,

Science **287**, 1019 (2000)

圖 2-2 以平均場理論預測許多 p-type 稀磁性半導體的居禮溫度，實線標示為室溫(300 K)

圖 2-3(a)顯示了無摻雜載子的 ZnO 在各種過渡金屬元素摻雜下，摻雜原子間的磁矩排列情形。根據理論的計算結果顯示，當 V、Cr、Fe、Co、Ni 分別摻雜進入 ZnO 基材後，這些摻雜原子間會呈現鐵磁態排列，進而貢獻出淨磁矩。反觀在 Mn 摻雜的 ZnO 中，Mn 原子間會呈現自旋玻璃態(spin glass state)的排列，也就是在這個系統中，Mn 的引入並不會貢獻出淨磁矩。而圖 2-3(b)則是討論有摻雜載子的 ZnO，在過渡金屬元素 Mn 的摻雜下，Mn 原子之間的磁矩排列情形和 ZnO 中載子濃度的關係。從圖中可發現當 ZnMnO 系統為 n-type

半導體時，其磁性的穩定態為自旋玻璃態，但當 ZnMnO 為 p-type 半導體時，其磁性的穩定態則成為鐵磁態，這部分的研究和利用平均場理論所得到的預測結果是相似的，亦即在 ZnMnO 中，摻雜電洞會導致系統的鐵磁性。



K. Sato et al.,  
phys. stat. sol. **229**, 673 (2002)

圖 2-3 (a)未摻雜載子的 ZnO 系統引入不同過渡金屬元素的磁性趨勢圖； (b)摻雜載子的 ZnMnO 系統的磁性趨勢與系統中載子濃度的關係圖

從兩種理論推測的結果看來，不管所摻雜的過渡金屬元素為何，ZnO 都具有十足潛力成為居禮溫度高於室溫的稀磁性半導體材料，但是從理論的計算也可看出，摻雜物的選擇以及系統中載子濃度的影響，對於磁性質表現以及居禮溫度都是重要的考量因素，必須謹慎控制之。

#### 2-1-4 稀磁性半導體的磁性來源

對於稀磁性半導體的鐵磁性質機制，一般多是以平均場理論來加以計算，而這個理論有兩個基本的假設：

(1)稀磁性半導體的鐵磁性源自於所摻雜磁性原子局域磁矩之間的非直接交互作用，意即是利用系統中所多出來的傳導載子做為媒介，透過其與過渡金屬原子的外層電子產生交互作用後，攜帶磁訊號傳遞於各個過渡金屬原子之間，使得過渡金屬原子間因此產生溝通而保持相同的自旋極化方向，進而貢獻出整體的磁性質，如圖 2-4 所示。利用載子溝通於摻雜原子之間，進而使摻雜原子擁有相同的自旋方向，此機制稱為載子誘發鐵磁性(carrier-induced ferromagnetism)。

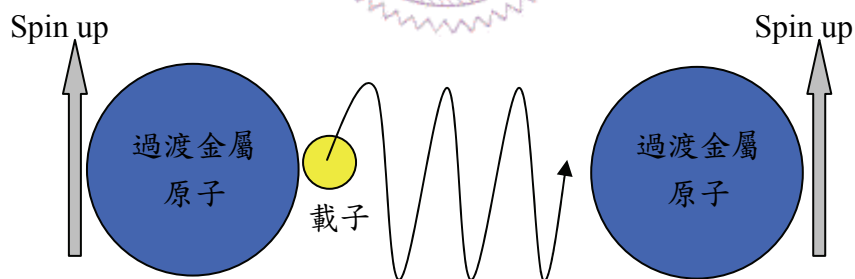
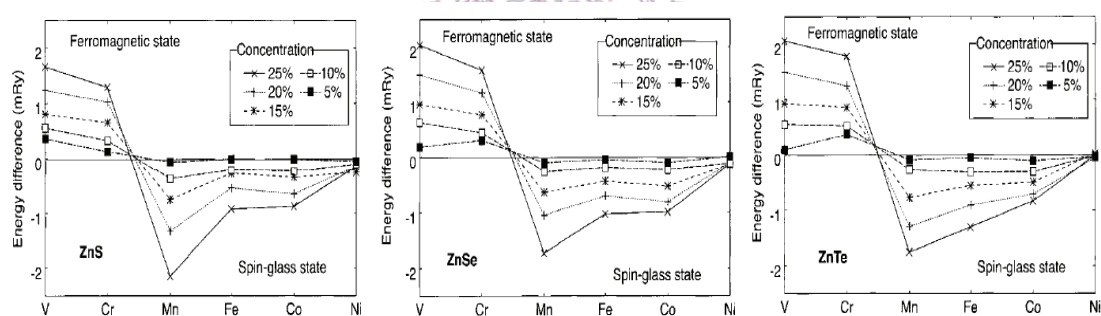


圖 2-4 載子傳遞自旋訊號示意圖

(2)自旋之間的耦合(spin-spin coupling)為長距離之交互作用力。以 GaMnAs 的系統來說， $Mn^{2+}$  扮演著受體(acceptor)的角色，而在價帶中產生自由電洞。這些電洞與  $Mn^{2+}$  離子之間的反鐵磁性超交換(super exchange)交互作用(又可分為 p-d 交換交互作用與雙交換(double exchange)交互作用兩種模式)，使得 Mn-Mn 之間成為鐵磁性的非直接耦合。在 II-VI 族稀磁性半導體中，經由理論計算發現[7]，當摻雜於 ZnS、ZnSe 以及 ZnTe 中的過渡金屬元素為 Cr 或 V 時，此時所表現出來的鐵磁性就是源自於雙交換作用強過反鐵磁性超交換作用的結果，如圖 2-5 所示。



K. Sato et al., phys. stat. sol. **229**, 673 (2002)

圖 2-5 利用 ab initio 理論計算 ZnS、ZnSe 以及 ZnTe 分別摻雜不同過渡金屬元素時，鐵磁態以及自旋玻璃態的能量差異

## 2-1-5 自旋電子學與稀磁性半導體

近年來結合磁與電的自旋電子學之研究與發展受到極大的重視，而自旋電子元件的研究正如火如荼地進行當中。不同於傳統電子元件利用電子的電荷自由度來進行資料的傳輸或儲存，自旋電子元件則是利用電子的自旋量子態來達成應用上的目的。電子同時帶有電荷以及自旋的特性，而所謂的電子自旋，就是指電子有自旋向上(spin up)以及自旋向下(spin down)兩者擇一的自旋量子態。一般的電流皆為非極化電流，也就是電流中的自旋向上電子和自旋向下電子兩者的數目相同，因此我們無法區分兩種不同自旋量子態的電子，並加以應用。而自旋電子元件的研究，就是期望當非極化電流通過自旋電子元件後，產生單一極化方向的電流，這些具有特定自旋量子態的電子就能用來作為資訊傳輸的媒介或是資料儲存的單元。而自旋電子元件相對於一般傳統電子元件而言，其好處在於利用自旋電子可以得到較快的反應時間以及較低的功率損耗，因此自旋電子元件的發展儼然已成為目前科學研究的主流。而稀磁性半導體在自旋電子學的應用中，即佔有不可撼動的地位，因為根據理論推測，當非極化電流通過稀磁性半導體元件後，可藉由其與稀磁性半導體中的過渡金屬原子之外層電子產生交互作用，因此可以被極化成單一自旋方向的電子，這代表著稀磁性半導體具有高的電子自旋極化率，使得稀磁性半導體的研究在自

旋電子學的發展中扮演著重要的角色。

稀磁性半導體除了具有高的電子自旋極化率之外，其對於自旋電子學的發展還有另外一個重要的影響。目前許多正在發展中的自旋電子元件，將來都需要與現今的半導體製程做整合，而在傳統的鐵磁系統中，當其與半導體結合時，在鐵磁/半導體的界面處將會形成所謂的 Schottky barrier，其對於電子而言是一個散射中心，因此即使當電流通過自旋電子元件被極化成具有高極化率的自旋電流後，但遇到此鐵磁/半導體界面時，將會產生電子散射，因此將會對這些自旋電子造成阻礙，導致自旋極化率的降低。所以在自旋電子學的發展當中，創造一個磁性與半導體共存的元件一直是十分重要的研究方向，而稀磁性半導體就是在這種情況下，成為備受期待的新興自旋電子元件。

近年來，由於自旋電子學達到一定程度的發展，以及控制自旋電子的傳輸技術逐漸成熟，一些嶄新並具強大應用潛力的自旋電子元件被一一提出，其中包括稀磁性半導體[1]、自旋場效電晶體(spin-FET) [9]、巨磁阻元件(giant magneto-resistance, GMR) [10]、磁性隨機存取記憶體(magneto-resistive random access memory, MRAM)以及穿隧式磁阻元件(tunneling magneto-resistance, TMR) [11]等等，這些元件的研究與應用，都將對未來自旋電子學的發展有著重大的影響。

## 2-1-6 稀磁性半導體的挑戰

### 1. 居禮溫度的提升

稀磁性半導體的研究隨著自旋電子學的日益發展受到極大的重視，到目前為止這方面的相關研究也有豐碩的成果，但是有鑒於實際應用價值的考量，稀磁性半導體的居禮溫度至少必須高於室溫，如此在元件化的同時，才能發揮其真正的功用。

III-V 族稀磁性半導體中發展比較久的 GaMnAs 系統在 2002 年由 A.M. Nazmul [12] 等人利用 LT-MBE 的方式在 Be 摻雜的  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  薄膜上成長出 Mn 摻雜的 GaAs，其居禮溫度達 172 K。在 2003 年，D. Chiba [13] 等人和 K. W. Edmonds [14] 等人，這兩個研究團隊也製備出居禮溫度達 160 K 的 GaMnAs 薄膜。在 GaN 方面，2001 年由 M.L. Reed [15] 等人利用固態擴散的方式將 Mn 摻雜至 GaN 中，其居禮溫度最高可以達到 370 K。而在 II-VI 族稀磁性半導體方面，H. Sato [16] 等人在 2003 年利用 MBE 的方式成長出在 ZnTe 中摻雜 Cr (20 %) 的薄膜，其居禮溫度達到室溫。在氧化物稀磁性半導體方面，2001 年由 H. Saeki [17] 等人利用 PLD 的製程方法製作摻雜 V 的 ZnO 薄膜，其居禮溫度可以達到 350 K。在 Mn 摻雜 ZnO 的系統裡面，2003 由 P. Sharma [18] 等人首先成功地製備出具有室溫鐵磁性的 ZnMnO 塊材，其居禮溫度高達 425 K，且他們也另外用 PLD 的方式製備出具有室溫

鐵磁性質的 ZnMnO 薄膜。在 2001 年，K. Ueda [19] 等人也以 PLD 的方式成長出居禮溫度高於室溫( $\sim 320$  K)的 ZnCoO 薄膜。之後陸續有利用不同摻雜元素及不同製程的氧化物稀磁性半導體薄膜(ZnO、TiO<sub>2</sub>)也具有室溫的鐵磁性質[20]~[23]。

在 GaAs 稀磁性半導體中，雖然已成功在低溫下做出應用，然而從上述的文獻可知，居禮溫度無法提升到室溫仍是這個系統最大的問題。反觀在 ZnO、TiO<sub>2</sub> 此類氧化物稀磁性半導體，雖然陸續都有居禮溫度超越室溫的報導，但是其磁性質來源的爭議問題仍未克服。因此找出這些問題的控制因素才是稀磁性半導體邁入應用的關鍵條件，這也是目前各個研究稀磁性半導體單位努力想要達成的目標。表 2-1 [24] 整理近年來居禮溫度高於室溫的稀磁性半導體及其製程方式。

Material	Bandgap (eV)	Comments	Ordering temperature (K)
Cd <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> GeP <sub>2</sub>	1.72	Solid-phase reaction of evaporated Mn	>300
(Ga, Mn)N	3.4	Mn incorporated by diffraction	228–370
(Ga, Mn)N	3.4	Mn incorporated during MBE; n-type	>300
(Ga, Mn)N	3.4	Mn incorporated during MBE	940 <sup>a</sup>
(Ga, Cr)N	3.4	Cr incorporated during MBE	>400
(Ga, Cr)N	3.4	Bulk growth	$\sim 280$
(Ga, Gd)N	3.4	Gd incorporated during MBE	>400
(Al, Cr)N	6.2	Reactive co-sputtering	>340
(ZnO):Co	3.1–3.6	Co incorporated during PLD; $\sim 15\%$ Co	>300
(TiO <sub>2</sub> ):Co	3.1	Anatase; $\sim 7\%$ Co; PLD or O <sub>2</sub> MBE	>380
(Ga, Mn)P:C	2.2	Mn incorporated by implant or MBE; $p \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	>330
(Zn <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> )GeP <sub>2</sub>	1.83–2.8	Sealed ampule growth; insulating; 5.6% Mn	312
(Zn, Mn)GeP <sub>2</sub>	<2.8	Mn incorporated by diffusion	350
ZnSnAs <sub>2</sub>	0.65	bulk growth	329
ZnSiGeN <sub>2</sub>	3.52	Mn-implanted epi	$\sim 300$

<sup>a</sup> Extrapolated from measurements up to  $\sim 750$  K.

S. J. Pearton et al., Material Science and Engineering R, **40**, 137 (2003)

表 2-1 近年來居禮溫度高於室溫的稀磁性半導體及其製程方式

## 2. 磁性原子團及析出物的排除

在稀磁性半導體的研究中，另外一個重要的議題就是磁性來源的確認。當過渡金屬原子摻雜進入半導體基材之中時，原本是預期這些摻雜原子能夠均勻分散於半導體之中，並且不可形成磁性原子團(magnetic clusters)以及析出物(precipitates)。原因有二，其一，當這些磁性析出物產生後，將會貢獻到整體的磁訊號表現，使得無法得到本質性(intrinsic)的稀磁性半導體。其二，系統中的析出物將會成為傳導電子的散射中心，因為這些析出物在微結構中是非均質(inhomogeneous)的地方，其會成為局部的鐵磁/半導體界面，並且形成Schottky barrier，散射傳導電子使其無法維持本身的自旋量子態，因此成為電子傳遞自旋訊號的阻礙。所以在稀磁性半導體的製程中，磁性原子團以及析出相的生成必須極力避免。

藉由摻雜原子的選擇也可以簡單的排除系統中摻雜原子團或是析出相對整體磁性質的貢獻。以V、Cr、Mn為例，這些過渡金屬元素本身並不具有鐵磁性，因此無法貢獻出高溫鐵磁性，所以以V、Cr、Mn為摻雜原子的稀磁性半導體，其所觀察到的鐵磁性質，基本上不會是由摻雜原子團或是析出相的貢獻。反觀在Fe、Co、Ni的系統中，這樣的判斷法則即不適用，因為Fe、Co、Ni本身即具有鐵磁性。雖然上述的方式可作為一個簡單的初步判斷，但是在某些半導體基材

中，摻雜原子與基材形成的二次相(second phase)也可能以鐵磁態存在。以氧化鋅系統為例，所摻雜的過渡金屬原子與基材所形成的二次相其磁性質表現，如表2-2 [25]所示。因此在稀磁性半導體中，磁性質來源的確認必須格外小心。

Phase	Nature of magnetism	Curie temperature or Neel temperature (K)
MnO	Antiferromagnetic	116
MnO <sub>2</sub>	Antiferromagnetic	92
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Antiferromagnetic	76
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Ferromagnetic	43
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (distorted spinel)	Ferrimagnetic	46
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Hausmannite)	Ferrimagnetic	40
(Zn,Mn)Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Ferrimagnetic	40
ZnMnO <sub>3</sub> (cubic)	Spin-glass	
Zn <sub>3</sub> MnO <sub>6</sub> (hexagonal)		
Co	Ferromagnetic	1373
CoO	Antiferromagnetic	291
CuO (monoclinic)	Antiferromagnetic	230
Cu cluster	Antiferromagnetic	154
FeO (cubic)		
(Zn, Fe) <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Ferromagnetic	440
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (bulk)	Nonferromagnetic	
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (invert spinel)	Ferromagnetic	

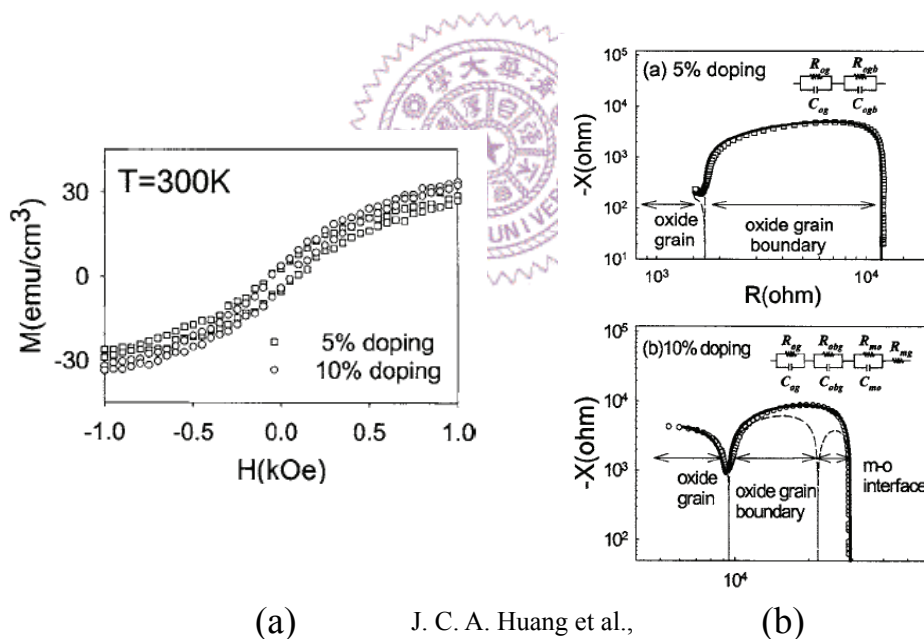
C. Liu et al.,

Journal of Materials Science: Materials in Electronics **16**, 555 (2005)

表 2-2 整理氧化鋅稀磁性半導體摻雜過渡金屬原子可能形成的第二相，包括其磁性表現以及居里或尼爾溫度(Néel temperature)

由於所觀察到的高溫鐵磁性質極有可能是磁性原子團或析出相的貢獻，然而這些相的尺寸都相當的小，無法由簡易的X光繞射分析得知，所以必須藉由其他的分析方法，例如TEM、XPS等等較複雜耗時的分析技術。

關於磁性原子團或析出相的排除，在摻雜CoFe的ZnO稀磁性半導體中，J. C. A. Huang [26]利用bias-dependent impedance spectroscopy來觀察兩種不同CoFe成分的ZnO稀磁性半導體，雖然在兩種樣品都可以觀察到室溫鐵磁性質，如圖2-6 (a)所示，但是藉由bias-dependent impedance spectroscopy的量測結果並且配合理論模型，如圖2-6 (b)所示，可以發現在CoFe摻雜量為10 %時，是有CoFe的cluster形成並且貢獻到鐵磁性質，反觀CoFe為5 %時，才是真正的本質性稀磁性半導體。利用這種量測方式可以快速地作為系統中cluster的初步排除。



(a) J. C. A. Huang et al.,  
Appl. Phys. Lett. **87**, 132503 (2005)

圖 2-6 (a)兩種不同 CoFe 摻雜成分的 ZnO 在 300 K 時的磁滯曲線；

(b)利用 bias-dependent impedance spectroscopy 判斷系統中是否有  
CoFe cluster 存在

### 2-1-7 氧化鋅的性質

氧化鋅密度  $5.6 \text{ g/cm}^3$ ，熔點  $1975^\circ\text{C}$ ，屬於纖鋅礦結構(wurtzite structure)且晶格具有六方最密堆積( $a = b = 3.25 \text{ \AA}$ ， $c = 5.20 \text{ \AA}$ ， $\alpha = \beta = 90^\circ$ ， $\gamma = 120^\circ$ )，如圖 2-7 所示。氧化鋅以 Zn 組成的 HCP 為主體並在 Zn 的四面體格隙位置(tetrahedral site)插入 O 原子而得。對氧化鋅而言，本質性的缺陷如氧空孔或是格隙型鋅原子使其容易形成 n-type 半導體，並且藉由摻雜 III 族元素如 Al、Ga、In 等，可以得到更高的電子載子濃度。氧化鋅同時為寬能隙半導體，其能隙約為  $3.3 \text{ eV}$ ，並且為 II-VI 族半導體中少數的直接能隙材料之一，因此氧化鋅也十分適合作為短波長的光電元件。此外，氧化鋅在可見光區域具有高透明性，同時具備的高透光率及導電率，使得氧化鋅在透明電子元件的應用發展上具有十足的潛力。

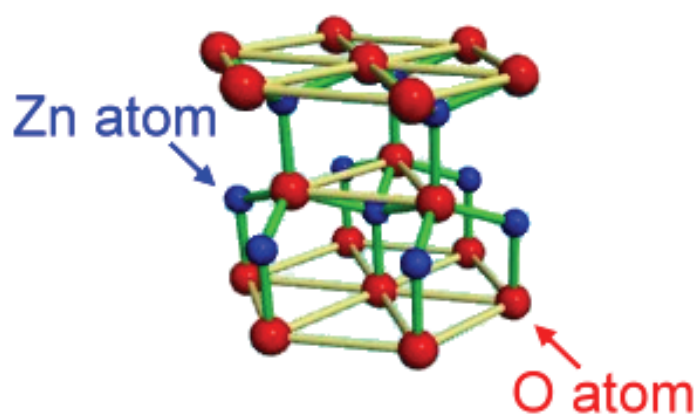
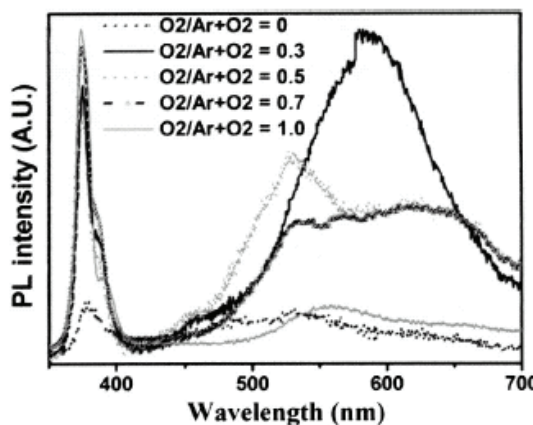


圖2-7 wurtzite氧化鋅結構示意圖

藉由光激發螢光(photoluminescence, PL)的光譜分析可以得知材料中摻雜雜質種類、能隙大小、雜質活化能等等，對於檢測發光半導體材料的光特性而言，是一個既有力又無破壞性的技術。氧化鋅的光激發螢光光譜如圖2-8所示[27]，當氧化鋅吸收能量高於其能隙的光子而放光時，會在近紫外光區( $\sim 380$  nm)產生一個比較陡峭的峰值，此外在可見光區有一個比較寬廣的峰值，波長約在 $500 \sim 600$  nm，主因是氧化鋅中的缺陷造成，包括由氧空孔、鋅空孔、電子電洞對結合以及格隙型鋅、氧原子所貢獻。可見光區峰值的強度可以用來間接判定缺陷濃度的多寡，當氧化程度越好時，表示缺陷相對較少，則可見光區峰值強度越弱。



S. H. Jeong et al.,

Appl. Phys. Lett. **82**, 2625 (2003)

圖 2-8 不同氧氣比例的氧化鋅 PL 光譜

綜觀上面所述，我們可以瞭解氧化鋅的缺陷濃度對其光、電性質影響甚大，所以分析並控制氧化程度是調變氧化鋅性質的重要方法之一。

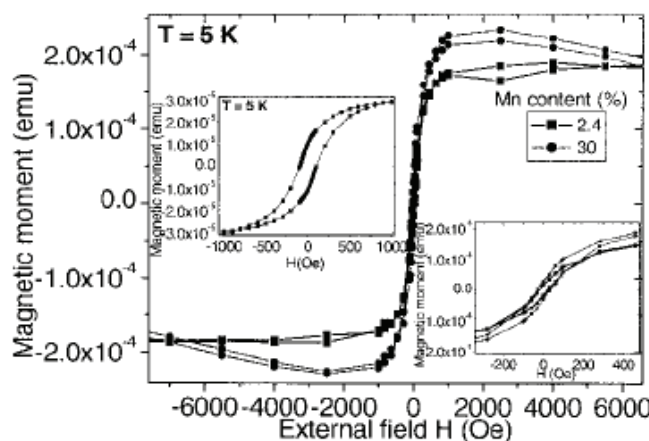
## 2-1-8 氧化鋅稀磁性半導體的優勢

雖然  $\text{TiCoO}_2$  系統是第一個被發現具有室溫鐵磁性的氧化物稀磁性半導體，然而由 T. Dietl 及 K. Sato 等不同的理論預測中，皆認為氧化鋅半導體，是具有十足潛力成為室溫稀磁性半導體的候選材料之一。除了理論預測的因素，氧化鋅在製程上也是有其優勢存在。III-V 族半導體在一般的製程中其摻雜溶解度較低，並且不易得到磊晶結構，而這必須藉由使用昂貴的 MBE 系統來突破。反觀氧化鋅的系統，其所能容納的摻雜溶解度較高，這對於一般想藉由提高過渡金屬在半導體中的溶解度，以獲得更佳鐵磁訊號的概念而言，的確是一大優勢，而要達到這樣的優勢，只需要藉由相對便宜的鍍膜系統，如 PLD 以及 sputter 等等，並且氧化鋅可以很容易利用這些製程得到很好的磊晶結構。

在 III-V 族半導體中，經過過渡金屬摻雜後，將會同時改變系統中摻雜濃度以及載子濃度，這代表著在調變系統的磁性質時，同時也會改變整體的電性質表現。然而在氧化鋅的系統中，過渡金屬原子置換 Zn 原子後並不會產生多餘的載子，也就是能夠單獨地控制並改變磁性質及電性質，載子濃度的改變必須再添加其他摻雜物，如 Cu、Sn 等[28-31]，這是 III-V 族半導體在本質上無法達到的，因此這點也成為氧化鋅相較於 III-V 族半導體在製程與討論上的一大優勢。

## 2-2 氧化鋅稀磁性半導體文獻回顧

氧化鋅稀磁性半導體的研究近年來有著十分豐碩的成果，在各種不同過渡金屬摻雜的氧化鋅系統中，都有不少研究團隊投入相關的研究。在 Mn 摻雜的氧化鋅系統中，鐵磁性的來源一直是個被探討的研究議題。A. Che Mofor [32] 等人在 ZnMnO 的研究中，利用 MBE 的方式在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001) 基板上鍍製摻雜不同 Mn 濃度的 ZnMnO 磊晶薄膜，並且在高溫下觀察到鐵磁訊號，如圖 2-9 所示。

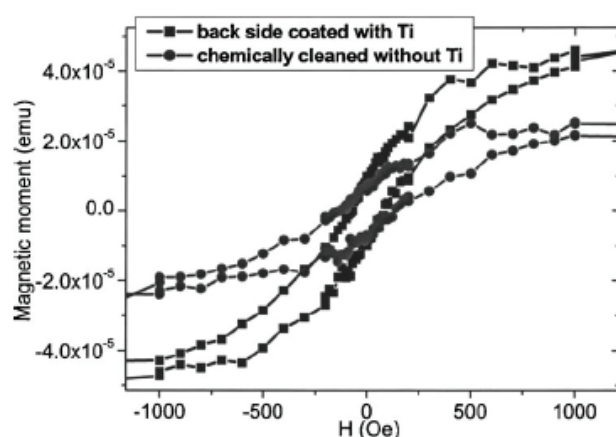


A. Che Mofor et al.,  
Appl. Phys. Lett. **87**, 062501

圖2-9 不同Mn摻雜濃度的ZnMnO在5 K下的磁滯曲線圖，左側附圖為Mn濃度19.2 %時的磁滯曲線，右側附圖則為Mn濃度2.4 %和30 %的

### 磁滯曲線小場放大圖

但是在其他量測的結果中發現，基板竟會貢獻出鐵磁訊號，如圖 2-10 所示，而且將 ZnMnO 所量到的訊號扣除基板效應後發現 ZnMnO 並沒有真正的鐵磁訊號表現。這對於利用  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001) 基板製備 ZnMnO 的系統而言，其磁性質真正來源有仔細再加以確認的必要性。



A. Che Mofor et al.,

Appl. Phys. Lett. **87**, 062501 (2005)

圖2-10 兩種經過不同處理的 $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001)基板在5 K下所量得的磁滯曲線，發現皆有明顯的鐵磁訊號

D. B. Buchholz [33]等人在氧化鋅中摻雜 Cu，並且在製程中通入不同的氣氛，分別是  $\text{O}_2$  以及  $\text{N}_2\text{O}$ 。利用這兩種不同氣氛下所製備出來的氧化鋅其在電性的表現上也有所不同，以  $\text{O}_2$  為氣氛的氧化鋅為 n-type，而以  $\text{N}_2\text{O}$  為氣氛的氧化鋅則為 p-type，其結果如表 2-3 所示。

Growth ambient (Torr)	$\text{O}_2$	$\text{N}_2\text{O}$
	$2 \times 10^{-2}$	$5 \times 10^{-2}$
Resistivity ( $\Omega \text{ cm}$ )	$6.8 \times 10^{-2}$	$2.8 \times 10^1$
Hall coefficient ( $\text{m}^2 \text{ C}^{-1}$ )	-12	+90
Hall mobility ( $\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	18	0.8
Carrier density ( $\text{cm}^{-3}$ )	$-5 \times 10^{18}$	$+3 \times 10^{17}$

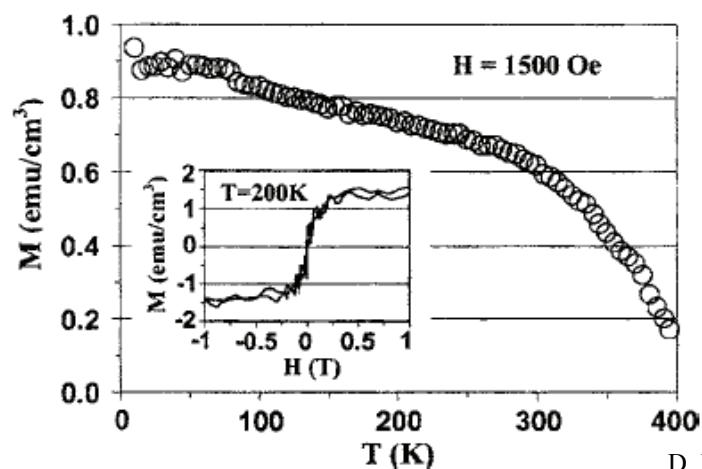
D. B. Buchholz et al.,

Appl. Phys. Lett. **87**, 082504

表 2-3 利用不同鍍膜氣氛所得到的氧化鋅其電性質表現

而在磁性質的量測上兩種不同電性質的氧化鋅系統也有不一樣的表現，在 n-type 氧化鋅系統中，無論 Cu 的摻雜濃度為何皆不能貢獻出鐵磁性質，反觀在 p-type 氧化鋅系統中可以成功觀察到室溫鐵磁

性，當 Cu 濃度為 10 % 時，其居禮溫度將近 390 K，如圖 2-11 所示。

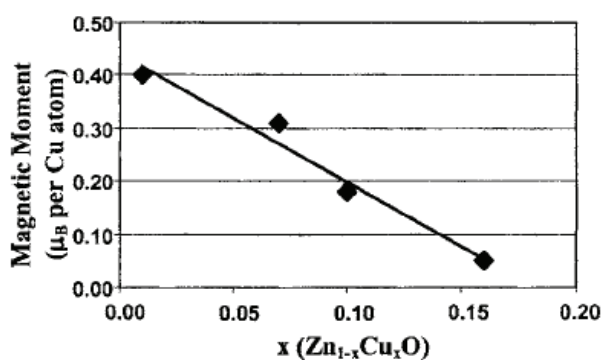


D. B. Buchholz et al.,

Appl. Phys. Lett. **87**, 082504 (2005)

圖2-11 p-type  $\text{ZnCu}_{0.01}\text{O}$  的 M-T 圖以及 200 K 的磁滯曲線

此外隨著 Cu 濃度的增加， $\text{ZnCuO}$  的  $\mu_B/\text{Cu}$  值會有下降的趨勢，如圖 2-12 所示。原因是因為當 Cu 摻雜濃度上升時，造成 Cu 與 Cu 之間的原子間距縮短，因此彼此間會有形成反鐵磁排列的傾向，因此造成  $\text{ZnCuO}$  整體能貢獻出的磁化量值減少。

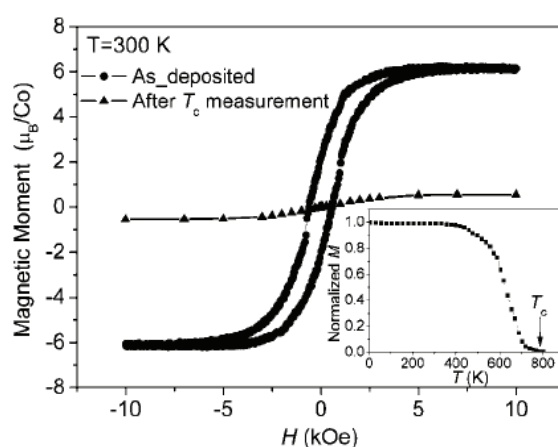


D. B. Buchholz et al.,

Appl. Phys. Lett. **87**, 082504 (2005)

圖2-12  $\text{ZnCuO}$  的  $\mu_B/\text{Cu}$  與 Cu 摻雜濃度之關係圖

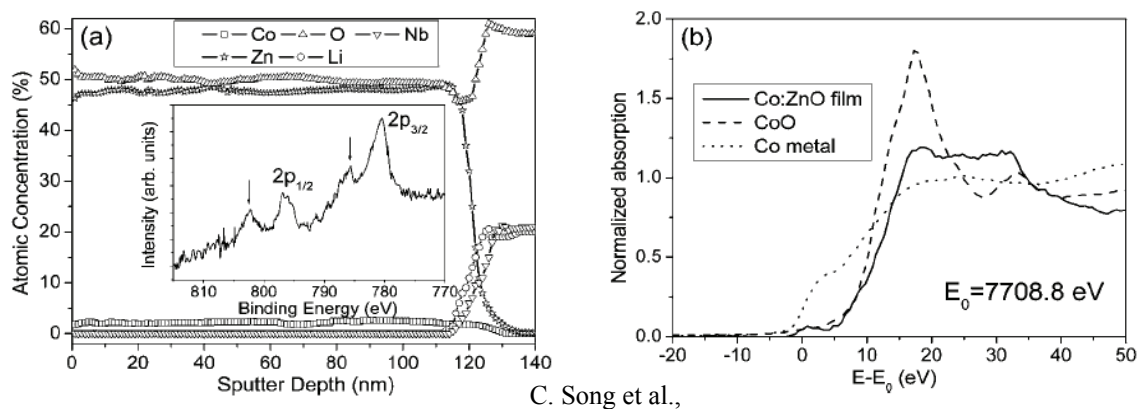
在 Co 摻雜的氧化鋅系統中，C. Song [34]等人觀察到極大的鐵磁訊號。利用  $\text{LiNbO}_3$  (104)基板，在其上以反應式濺鍍的方式製備  $\text{ZnCo}_{0.04}\text{O}$  的薄膜，從磁性量測的結果發現，在 300 K 時每個  $\text{Co}^{2+}$  可貢獻出  $6.1 \mu_B$  的飽和磁化量，並且此系統的居禮溫度值達到 790 K 左右，如圖 2-13 所示。



C. Song et al.,  
Phys. Rev. B **73**, 024405 (2006)

圖2-13  $\text{ZnCo}_{0.04}\text{O}$ 的300 K磁滯曲線圖，其飽和磁化量高達 $6.1 \mu_B/\text{Co}$ ，且 $T_C$ 值高達790 K

利用 XPS 的分析，可以判斷出  $\text{ZnCoO}$  系統中的 Co 是以+2 價的狀態存在，且從 XPS 分析得到的縱深分布圖中可以看出 Co 為均勻分布在 ZnO 基材中，如圖 2-14(a)所示。另外從 XANES 的分析中，利用所得到的能譜圖和金屬 Co 以及 CoO 的能譜圖做對照比較之後，可以發現，系統中並沒有金屬 Co 的析出相存在，另外由 XPS 分析所得到的  $\text{Co}^{+2}$  化學態經由 XANES 能譜的比對，排除了 CoO 的  $\text{Co}^{+2}$  貢獻，其結果如圖 2-14 (b)所示。

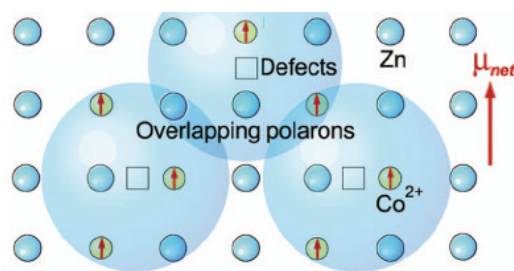


C. Song et al.,  
Phys. Rev. B 73, 024405 (2006)

圖2-14 (a)為ZnCoO的XPS縱深分析，附圖為在樣品厚度50 nm處的

XPS能譜分析結果；(b)為ZnCoO的XANES能譜分析結果

如此驚人的巨大飽和磁化量在一般的稀磁性半導體中並不多見，而 Song 等人利用極化子(polaron)之間的超耦合作用(supercoupling)來解釋所觀察到的現象，如圖 2-15 所示，並且考慮  $\text{Co}^{2+}$  的自旋(spin)以及軌道(orbital)角動量兩者同時貢獻到飽和磁化量的情形。另外 Song 等人也發現，隨著 Co 濃度的增加，ZnCoO 的飽和磁化量反而呈現下降的趨勢，其原因是因為 Co 濃度增加造成 Co 和 Co 之間的作用程度變大，導致其軌道角動量急速的被抑制(quenched)，因而無法貢獻到整體的磁性質。



C. Song et al.,

Phys. Rev. B 73, 024405 (2006)

圖2-15 極化子(polaron)之間的超耦合作用(supercoupling)示意圖

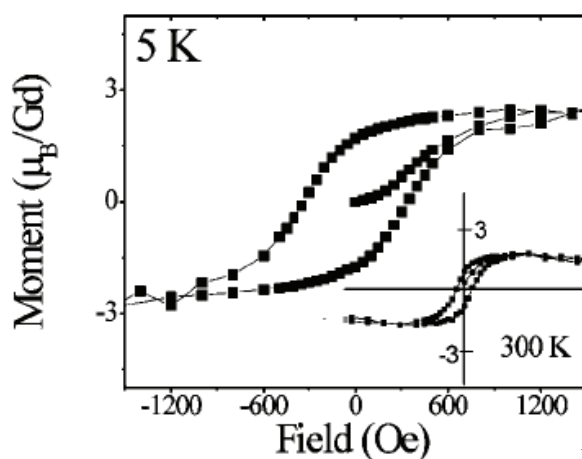
在氧化鋅稀磁性半導體中，除了摻雜過渡金屬元素，K. Potzger [35] 等人利用離子佈植的方式將稀鈷元素(rare-earth element)摻雜進入氧化鋅基材當中，並且探討其磁性質的表現。利用 ZnO (0002)的單晶基板，將兩種不同劑量的稀鈷元素 Gd，利用離子佈植的方式打入氧化鋅基材中，並且利用後退火的方式觀察其磁性質的變化，其結果整理於表 2-4。經過微結構上的分析，確認系統中並沒有二次相的析出，而且利用 SQUID 的量測可以成功觀察到室溫鐵磁性，結果如圖 2-16。

Fluence (Gd <sup>+</sup> /cm <sup>2</sup> )	Annealing	RBS/ channeling	$M_s$ ( $\mu_B$ /Gd)	Coercive field $H_C$ (Oe)	SQUID measurement temperature (K)
$2 \times 10^{15}$	...	$\chi_{\min}=0.42$	0.8	200	5
$2 \times 10^{15}$	820 K, 15 min	$\chi_{\min}=0.41$	0.4	250	5
$5 \times 10^{15}$	...	$\chi_{\min}=0.53$	0.3	320	5
$5 \times 10^{15}$	820 K, 15 min	$\chi_{\min}=0.50$	2.4	350	5
			1.8	100	300

K. Potzger et al.,

J. Appl. Phys. **99**, 063906 (2006)

表2-4 離子佈植及後退火條件的實驗參數整理



K. Potzger et al.,

J. Appl. Phys. **99**, 063906 (2006)

圖2-16 利用  $5 \times 10^{15}$  Gd<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>劑量所得到的ZnGdO，分別在5 K以及300 K的磁滯曲線圖

近兩年來，有關於氧化鋅稀磁性半導體的相關文獻整理如表 2-5

所示，包括了製程方式以及磁性質的結果。

鍍膜方式	基板	摻雜元素	製程溫度	居禮溫度	參考文獻
PLD	Si	Ni	室溫	>300 K	Appl. Phys. Lett. <b>88</b> , 062508
PLD	sapphire	V	600 - 650 °C	>300 K	J. Appl. Phys. <b>97</b> , 10D312
PLD	sapphire	Mn、Sn	400 - 600 °C	>300 K	J. Appl. Phys. <b>97</b> , 053904
PLD	sapphire	V	400 - 600 °C	順磁態	Appl. Phys. Lett. <b>87</b> , 172502
PLD	Si	Co	750 °C	>300 K	Appl. Phys. Lett. <b>87</b> , 173119
PLD	sapphire	Cu	400 °C	>400 K	Appl. Phys. Lett. <b>87</b> , 082504
sputter	sapphire	Mn	200 - 380 °C	>400 K	J. Magn. Magn. Mater. <b>300</b> , 407
sputter	LiNbO <sub>3</sub>	Co	200 °C	790 K	Phys. Rev. B <b>73</b> , 024405
sputter	sapphire	Cr	250 - 550 °C	>365 K	J. Appl. Phys. <b>97</b> , 10D310
IBS	sapphire	CoFe	室溫	>300 K	Appl. Phys. Lett. <b>87</b> , 132503
CVD	ZnO	Mn	850 °C	44 K	Appl. Phys. Lett. <b>87</b> , 172505
CVD	Si	CoFe	800 °C	>300 K	Appl. Phys. Lett. <b>88</b> , 063104
solid-state reaction		Mn	500 - 800 °C	>300 K	Appl. Phys. Lett. <b>87</b> , 042507
ion implantation	ZnO	Co	300 °C	>300 K	Appl. Phys. Lett. <b>88</b> , 142502
ion implantation	ZnO	Gd	347 °C	>300 K	J. Appl. Phys. <b>99</b> , 063906
ion implantation	ZnO	Fe	350 °C	>300 K	Appl. Phys. Lett. <b>88</b> , 052508

表2-5 氧化鋅析磁性半導體文獻整理

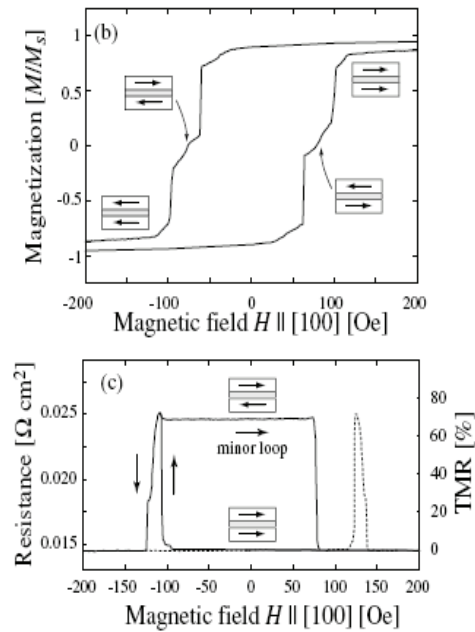
綜合以上文獻整理的結果看來，在 Co 摻雜氧化鋅的系統中，其居禮溫度大多能達到室溫以上，而本實驗室利用雙離子槍濺鍍系統擁有的室溫製程優勢，可以有效避免析出相及高溫擴散的問題，此在於稀磁性半導體的研究上是十分重要的。所以本論文之研究將使用雙離子槍濺鍍系統製備 Co 摻雜的氧化鋅稀磁性半導體薄膜，並且探討其在磁性質上的表現。

## 2-3 稀磁性半導體的應用

### 2-3-1 穿隧式磁阻元件

自 1988 年所謂的 GMR 效應被發現以後，開啟了自旋電子元件新的研究領域，而隨後發展出來的自旋閥磁阻元件(spin valve)也成功的被應用在硬碟的讀取頭上。所謂的 GMR 效應，主要是來自於當電子通過，鐵磁金屬層/非磁金屬層/鐵磁金屬層，這種膜層結構時會產生所謂的自旋相依散射(spin-dependent scattering)，進而產生巨觀上電阻值的變化。而當中間的金屬層換成金屬氧化層時，即是所謂的穿隧式磁阻元件(magnetic tunneling junction, MTJ)，在這個系統中可以觀察到 TMR 效應。一般穿隧式磁阻元件中的鐵磁層都是用鐵磁性金屬，而在 2000 年 N. Akiba 與 H. Ohno 等人[36]以 III-V 族稀磁性半導體成功地製作出，稀磁性半導體/非磁性半導體/稀磁性半導體，這種三層膜結構，並且成功在低溫下觀察到 TMR 的現象。之後陸續有研究團隊投入這方面的研究領域，並且也在低溫下觀察到 TMR 效應[37]、[38]。圖 2-17 和圖 2-18 分別是 GaMnAs/AlAs/GaMnAs 和 GaMnAs/GaAs/GaMnAs 三層膜結構在低溫時所量測到的 R-H 圖，圖中有明顯的磁阻變化，導致有高低兩個不同阻態的產生，這也就是一般在穿隧式磁阻元件可看見的 TMR 效應。如果能將實用溫度提升到室溫以上，那麼全半導體的磁阻式隨機存取記憶體元件的出現，將會

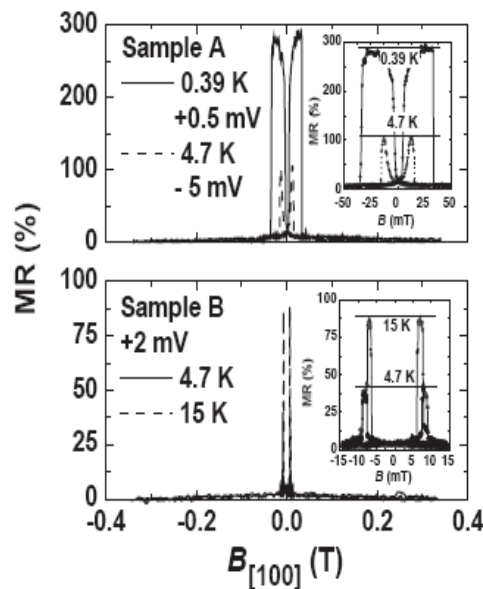
是在磁阻元件與半導體製程整合上的一大突破。



M. Tanaka et al.,  
Phys. Rev. Lett. **87**, 26602 (2001)

圖 2-17 以 GaMnAs/AlAs/GaMnAs 膜層為主的 MTJ 在溫度 8 K 時的

MR 表現，其 TMR ratio  $\sim 72\%$



D.Chiba et al.,  
Physica E **21**, 966 (2004)

圖 2-18 以 GaMnAs/GaAs/GaMnAs 膜層為主的 MTJ 在溫度 0.39 K 時

的 MR 表現，其 TMR ratio  $\sim 290\%$

在 II-VI 族稀磁性半導體方面，H. Toyosaki [39] 等人，利用具有室溫鐵磁性的  $\text{TiCoO}_2$  稀磁性半導體與 CoFe 整合為穿隧式磁阻元件，其結構示意圖如圖 2-19 所示。在低溫的磁阻量測下可以成功發現 TMR 效應，如圖 2-20 所示，其 TMR 值在 15 K 時接近 11 %，而且 TMR 效應持續到 180 K 仍可被觀察到。以往稀磁性半導體在穿隧式磁阻的研究都是以 III-V 族系統為主，這項研究成果在氧化物半導體系統中是重大的進展。

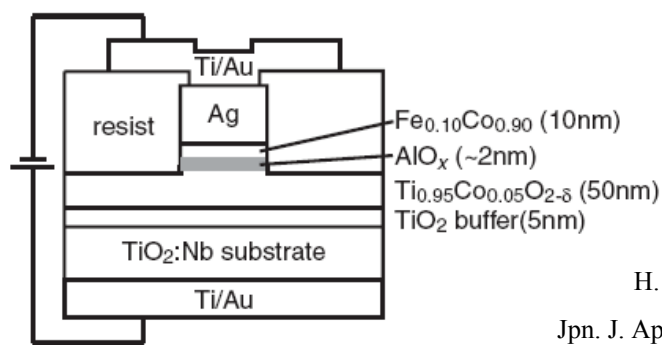


圖 2-19 以  $\text{TiCoO}_2$  為主的 MTJ 結構示意圖

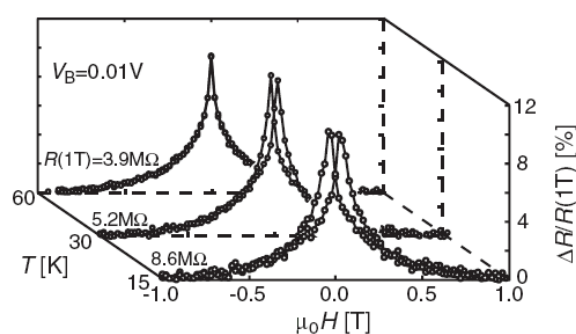


圖 2-20  $\text{TiCoO}_2$  的 MTJ 系統在低溫時的 TMR 效應，在 15 K 時其 TMR 值接近 11 %

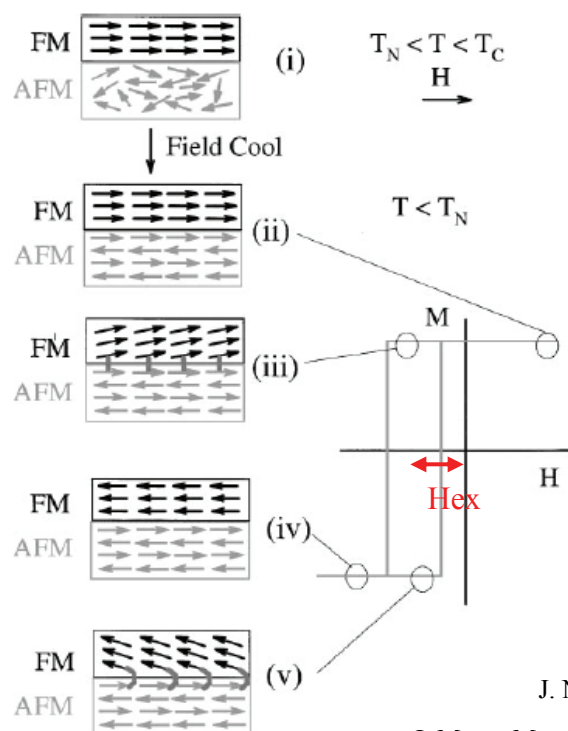
### 2-3-2 鐵磁/反鐵磁交互耦合系統

1956 年 Meiklejohn 和 Beam [40] 在低溫及強磁場下的 Co/CoO 系統中發現其磁滯曲線是非對稱的，並且呈現單方向的偏移。他們發現只有在經過磁場冷卻(field cooling)通過 CoO 的尼爾溫度(Néel temperature,  $T_N$ )之後，Co/CoO 系統才能展現出磁滯曲線的偏移。

圖 2-21 [41] 為鐵磁/反鐵磁交互耦合系統的示意圖。當鐵磁/反鐵磁系統在  $T_N < T < T_C$  的溫度下時，此時反鐵磁層的磁矩是呈現散亂排列，如圖中的狀態(i)所示，在此溫度下施加一磁場，同時將溫度持續降至  $T_N$  以下，由於外加磁場的效應，使得鐵磁層的磁矩會沿著磁場方向排列，當溫度降低的同時，因為鐵磁/反鐵磁界面的交互作用，使得最接近鐵磁層的反鐵磁層磁矩排列成與鐵磁層磁矩同向，而遠離鐵磁/反鐵磁界面的反鐵磁層磁矩將依序成為反鐵磁性的磁矩組態，使其淨磁化量為零，如圖中的狀態(ii)所示。

當外加磁場開始翻轉時，鐵磁層的磁矩受到強度逐漸增強的磁場牽引開始有翻轉的動作，如圖中的狀態(iii)所示。然而對於具有足夠大反鐵磁異向性(antiferromagnetic anisotropy)的反鐵磁層磁矩而言，外加磁場無法改變其磁矩狀態，因此在鐵磁/反鐵磁界面處的鐵磁層磁矩受到反鐵磁層磁矩的牽制(pinning)，使得此時需要更大的外加磁場來克服此牽制力，如此才能使鐵磁層磁矩沿著外加磁場完全翻轉到

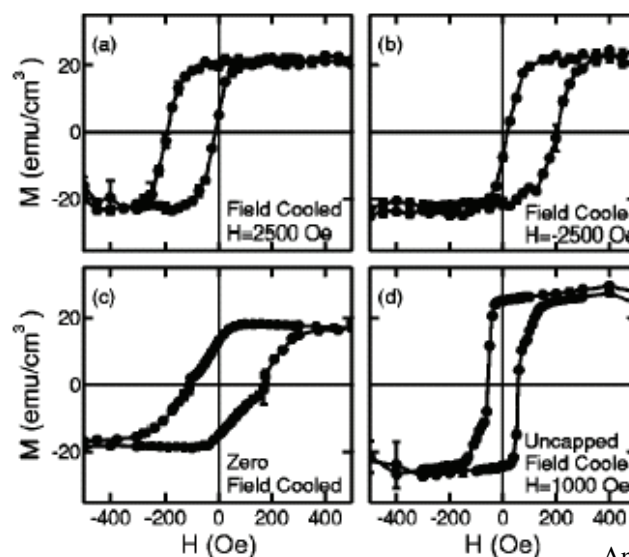
另外一個方向，即為圖中的狀態(iv)所示，而這在巨觀的磁滯曲線表現上，就是會造成磁滯曲線有單方向的偏移現象，且其偏移的方向是和磁場冷卻時所施加的磁場方向相反。同樣地，當外加磁場回到原來的方向時，也會有類似的機制發生，如圖中的狀態(v)所示。造成此種磁滯曲線偏移的機制稱之為鐵磁/反鐵磁間的交互耦合作用(exchange coupling)，而從磁滯曲線的中心到原點間的距離，即為磁滯曲線的偏移量，定義為交換場(exchange field,  $H_{ex}$ )。



J. Nogués et al.,  
J. Magn. Magn. Mater. **192**, 203 (1999)

圖 2-21 鐵磁/反鐵磁交互耦合系統示意圖

在稀磁性半導體系統中，K. F. Eid [42]利用 LT-MBE 系統，在 GaAs 基板上鍍製  $\text{GaMn}_{0.08}\text{As}$  10 nm/MnO 4 nm 的膜層結構，利用不同磁場方向冷卻的方式，在低溫下量測其磁滯曲線，並且成功觀察到磁滯曲線的偏移，如圖 2-22 所示。當一般的鐵磁層與反鐵磁層產生交互作用後，鐵磁層的磁矩會受到反鐵磁層的牽制(pinning)，因此產生磁滯曲線的偏移，而 K. F. Eid 從實驗結果中首次發現稀磁性半導體與反鐵磁層間也具有這種效應存在。



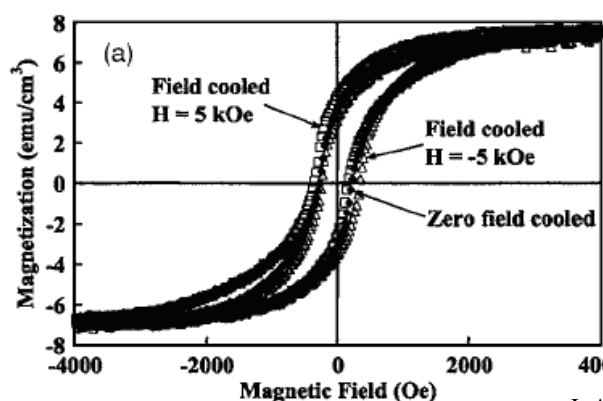
K. F. Eid et al.,  
Appl. Phys. Lett. **85**, 1556 (2004)

圖2-22  $\text{GaMnAs/MnO}$ 系統中利用不同磁場冷卻的方式，

並且觀察其在10 K的磁滯曲線，

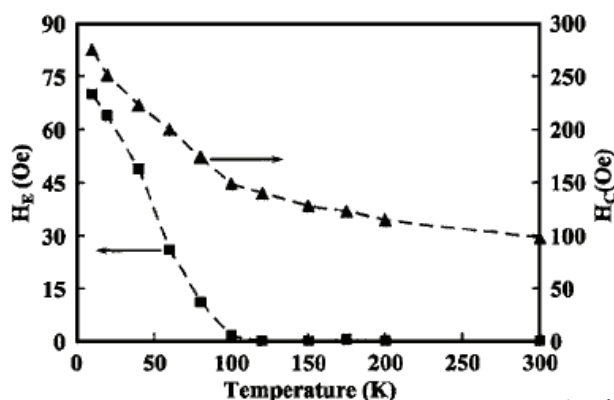
(a)  $H = 2500 \text{ Oe}$  ; (b)  $H = -2500 \text{ Oe}$  ; (c)  $H = 0$  ; (d) uncapped MnO

在 GaN 的系統中，H. X. Liu [43]以摻雜 Cr 的 GaN 與 MnO 之間產生交互耦合作用，同樣在低溫時觀察到磁滯曲線的偏移，如圖 2-23 所示。圖 2-24 則是此系統中交換場及矯頑場對溫度的關係圖。此實驗結果再度驗證了稀磁性半導體與反鐵磁層之間可像一般鐵磁/反鐵磁系統產生交互耦合作用進而貢獻出交換場，這表示稀磁性半導體能替代 GMR、TMR 中被牽制住的鐵磁層(pinned layer)，並且應用在其他鐵磁/反鐵磁交互耦合系統之中。



H. X. Liu et al.,  
J. Appl. Phys. **98**, 046106 (2005)

圖2-23 GaCrN/MnO系統的低溫磁滯曲線，可以發現有明顯交換場



H. X. Liu et al.,  
J. Appl. Phys. **98**, 046106 (2005)

圖2-24 GaCrN/MnO系統的交換場及矯頑場對溫度的關係圖