

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

稀磁性半導體系統： $Zn_{1-x}\delta M_xT\delta O$ 之結構、電性與磁性之
研究(第2年)
研究成果報告(完整版)

計畫類別：個別型
計畫編號：NSC 97-2112-M-168-001-MY2
執行期間：98年08月01日至99年07月31日
執行單位：崑山科技大學機械工程系

計畫主持人：呂正中
共同主持人：莫定山
計畫參與人員：碩士班研究生-兼任助理人員：林典民
大專生-兼任助理人員：林宇濱
大專生-兼任助理人員：湯秉達

處理方式：本計畫可公開查詢

中華民國 99 年 10 月 15 日

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫 成果報告
 期中進度報告

稀磁性半導體系統 $Zn_{1-x-\delta}M_xT_\delta O$ 之結構、電性與磁性之研究

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 97-2112-M-168-001-MY2

執行期間：97年08月01日至99年7月31日

執行機構及系所：崑山科技大學機械工程系

計畫主持人：呂正中

共同主持人：莫定山

計畫參與人員：林典民、林宇濱、湯秉達

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)： 精簡報告 完整報告

本計畫除繳交成果報告外，另須繳交以下出國心得報告：

赴國外出差或研習心得報告

赴大陸地區出差或研習心得報告

出席國際學術會議心得報告

國際合作研究計畫國外研究報告

處理方式：除列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

涉及專利或其他智慧財產權， 一年 二年後可公開查詢

中華民國 99 年 10 月 12 日

目 錄

一、 前言	2
二、 研究目的	3
三、 研究方法與文獻探討	4
四、 參考文獻	14
五、 計畫結果與與討論	15

一、前言

長久以來半導體材料受到廣泛的重視並且發展迅速，這些導體元件的發展包括：積體電路(Integrated Circuits)、電晶體(transistor)、雷射(laser)以及發光二極體(Light Emitting Diode)、量子電腦(Quantum computer)等。而磁性材料在元件應用上也都有豐碩的成果，包括：磁光紀錄元件(Magneto-Optical recording device)，磁阻讀取頭(Magneto-Resistance read head)，磁感應器(magnetic sensor)等。但以上這些發展皆僅分別於磁性和半導體領域的『個別』發展，隨著材料及元件製程的技術開發，為了得到更高速的元件效率以及更高密度的積體電路，自旋電子元件的開發勢在必行。奈米級的自旋電子元件，除了利用傳統電荷的帶電性以外還加上電荷自旋的自由度，使得自旋電子元件具有非揮發性(non-volatility)，加快資訊傳輸速度以及減少電能損耗等等的優點，勢必成為未來元件發展的主流。

自旋電子學也就是結合磁學與電子學的研究，自旋向上或者向下的有序排列能夠貢獻磁性，而同時磁場也能夠影響不同自旋的行進。如何結合現今的半導體科技以及自旋電子元件的特性，控制電子自旋的注入以及傳輸等等都是目前所關切的議題，也因此近年來稀磁性半導體成為目前極受矚目的材料。

而要如何才能製備出兼具磁性與半導體特性的材料呢？目前大致上有兩種方法，第一種是直接將磁性材料與半導體接合，但由於兩者功函數與晶體結構差異過大，限制了自旋注入的效能，另外一種方法就是利用摻雜少量的過渡金屬元素於半導體材料內使其產生自發性的磁矩，讓磁性與半導體性質共存於材料中，增加其應用性，這種新穎的材料就稱為「稀磁性半導體」(Diluted Magnetic Semiconductor，簡稱DMS)

二、研究目的

所謂稀磁性半導體 DMS(Diluted Magnetic Semiconductor) 指的是摻雜少量之磁性離子的半導體材料^[1-3]。自從在 $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ^[4] 發現鐵磁性以來，DMS 一直就吸引著廣泛注意的目光，因為其可以成為”自旋源(spine source)”或成為”自旋注入器(spine injector)”^[5]，對於發展自旋電子學(spintronic)領域來言，將是相當具有潛力的材料。而摻雜磁性離子之氧化鋅由於可以成為室溫鐵磁性 DMS，更引起廣泛的興趣。然而，其室溫之磁性之來源及機制至今仍然有爭議，也是極待釐清之處。有些研究認為其室溫鐵磁性之來源並非是本質性的，而是來自所摻雜磁性原子之叢團(cluster)^[6]；然而大部分的研究結果還是傾向這種室溫之鐵磁性應是屬於本質上的，而非來自雜質。至於磁交換作用方面，一般認為，在氧化鋅中，由於傳導電子濃度並不高，RKKY 間接交換作用應該不是此磁交換作用之主要來源。而最近，Coey^[7] 提出一個理論，認為此鐵磁交換作用應是由淺層摻雜電子(shallow donor electrons)所形成之束縛磁磁化子(BMP, bound magnetic polaron)所媒介。一般相信，III 價陽離子取代 Zn^{2+} 離子最容易在能帶間隙處產生淺層摻雜電子能階並且能夠得到較高之自由電子濃度。因此本研究計畫其中一個主要之目的乃在於釐清以 ZnO 為基本之 DMS 系統，其室溫之鐵磁性到底是本質上的或只是來自所摻雜磁性之磁性雜質，以及何者才是此磁交換作用的主要媒介。

而在另一方面，以 ZnO 為基礎之 DMS 系統也是一個研究量子臨界點以及量子臨界行為的理想磁性系統。特別是 Kim^[8] 等人曾經在 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ 薄膜系統中發現，當 $x=0.2 \sim 0.25$ 時，此系統會出現自旋玻璃的現象，因此若能在此系統中再摻雜少許非磁性之過渡金屬，而形成 $\text{Zn}_{1-x-\delta}\text{Co}_x\text{T}_{\delta}\text{O}$ 這樣的系統，隨著非磁性之金屬原子之摻雜，我們不僅可以研究此系統磁性之變化，也可進一步研究隨著此系列磁性行為之演化，以了解各種作用間之彼此競爭的作用。

三、研究方法與文獻探討

(一) 樣本準備方面

在樣本準備方面，第一年的完成粉末塊材試片之製備及性質之量測為主。先將各種成份粉末依照組成成份元素比例充分混合均勻攪拌之後，在利用傳統固態反應之方法來做為粉末塊材試片，一方面可針對粉末塊材試片之性質加以量測探討，另一方面又可以當成鍍膜之靶材。

計畫第二年的工作乃以完成薄膜成長及相關性質之量測。我們將利用交流濺鍍的方式沉積薄膜於玻璃及矽晶等基板上。完成薄膜試片之後，視需要我們會進行退火處理，然後我們會先以 X-光繞射進行樣本中之結晶性之量測，結構較佳之樣本才會進行更進一步之組成成份(EDS)、表面形態(SEM)，平均晶粒大小(AFM)以及相關之電性(霍爾效應、變溫電阻率)及磁性(磁阻、磁化率等)物理性質之量測及研究。

而在粉末塊材試片製作上，我們首先將照組成原子之莫耳化學計量比將適當量之 CoO 粉末、 $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 、 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 等乙醇溶液按，加入高純度之 ZnO 粉末均勻攪拌混合 4 小時，然後在將其烘乾，所得之粉末先利用高溫爐以 $450^\circ C$ 煅燒(calcine)1 小時。煅燒結束後，所得之粉末再以模子壓成塊狀圓餅。再將此圓餅置入於預先升至 $1100^\circ C$ 之石英管狀高溫爐高溫燒結(sinter)8 小時，然後取出在空氣中淬火。完成後之試片在經過細砂紙拋光、洗淨之後，便可以用 XRD 進行樣本中之結晶性之量測。結晶性較佳之樣本，我們會用來鍍膜與進行各種如結構、電性及磁性等物理性質之量測與探討。下圖乃製備所需之石英管狀高溫爐及整個粉末塊材試片流程圖。



圖 3-1 石英管狀高溫爐



圖 3-2 粉末塊材試片製程流程圖

計畫第二年主要以完成薄膜試片之製備以及薄膜試片之 XRD、SEM、EDS、X-光吸收光譜等組成及結晶結構研究以及霍爾效應、變溫電(磁)阻量測、磁化率及磁滯曲線等電性及磁性之研究。目前有許多方法被用來沉積氧化鋅薄膜，如：噴霧熱解法^[9](spray pyrolysis)、金屬有機化學氣相沉積法^[10](MOCVD)、蒸鍍法^[11](evaporation)、溶膠-凝膠浸鍍法^[12](sol-gel)及濺鍍法^[13](sputtering)等。本研究採用交流濺鍍法來成長各種不同摻雜之氧化鋅薄膜，濺鍍所需之靶材乃為我們在前一階段燒結所得之 $Zn_{1-x}\delta Co_x T\delta O$ 粉末壓塊之圓餅。我們先將粉末用模子壓成直徑 3 吋之圓餅，置入濺鍍腔中當成靶材，以交流濺鍍之方式，將薄生成於玻璃或矽晶片基板上。

在濺鍍之前，我們必須先將基板浸於丙酮溶液中以超音波洗淨震盪約十五分鐘，再以去離子水沖洗十五分鐘後，用氮氣吹乾。將洗淨後之基板至於夾持盤上，其位置離中央約 3 cm，基板與靶材相距約為 8 cm。濺鍍時壓力維持在 5~10 mTorr，功率約為 150 W。開始正式濺鍍前，以遮幕 (shutter) 金屬板遮蔽基材，先預濺鍍靶材 10 分鐘，以去除靶材表面氧化物及雜質，而在濺鍍過程中，基板溫度約維持在 200 °C。所得的試片將仍先以 XRD 繞射分析儀分析結晶構造，同樣的，結晶性較佳之薄膜試片，才會用掃瞄式電子顯微鏡(SEM)觀察其微結構、以 EDS 分析其組成元素比、利用光譜儀量測可見光穿透率、電阻率量測分析其導電特性、磁化率量測分析其磁特性、霍爾量測儀(Hall measurement)分析薄膜之載子濃度(carrier density, n)及載子移動率(hall mobility, μ)等相關之物理特性研究。

下圖乃製備濺鍍薄膜所需之濺鍍系統及整個薄膜試片製備與後續檢測之流程圖。



圖 3-3 本研究計畫所使用之薄膜濺鍍系統

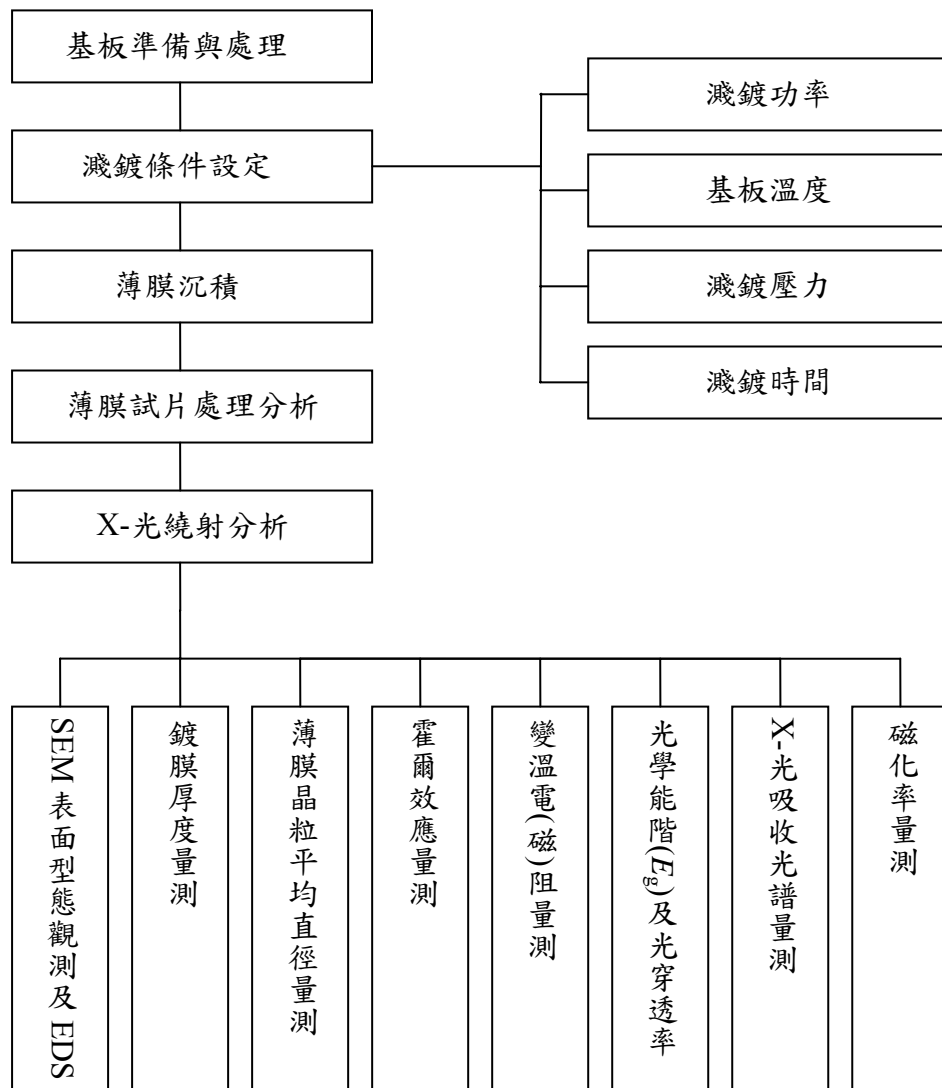


圖 3-4 薄膜試片製程及後續各種量測進行流程圖

(二) 量測分析進行方法與步驟

1. 薄膜結構分析

粉末塊材與薄膜初步之結晶結構分析乃採用本校奈米中心之低角度 X 光繞射儀(Low angle XRD, Rigaku RINT 2000), 如圖 3-5, 分析其薄膜結構及其結晶性。分析薄膜的結晶構造, 操作選用銅靶($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.54056\text{\AA}$), 而 X-ray 之電壓、電流固定為 $30\text{kV} \times 20\text{mA}$, 繞射角度(2θ)選取 $20 \sim 80$ 度, 掃描速度為 $3^\circ/\text{min}$, 再比對 JCPDS Card, 來鑑定試片結構, 以初步決定試片之結構特性, 以便決定此試片是否再進行各種後續之物性量測。



圖 3-5 X-Ray 繞射分析儀

2. 組成分析及表面形態

以本校奈米中心之場發射電子顯微鏡(FE-SEM, JEOL JSM-6700F)之 X-光能量分散分析儀(EDS)來分析試片之化學成份及相關原子之比例, 每一試片取 3 點, 作半定量成份分析。薄膜試片之表面形態影像也是利用 FE-SEM 來得到。



圖 3-6 FE-SEM 與 EDS

3. 薄膜厚度分析

不同條件下之試片以校 α -step 量測膜厚。薄膜濺鍍前先在玻璃基材上點上一小點立可白，形成一小未濺鍍區，作為參考基準面，濺鍍後之膜面與此區將(將立可白浸置在丙酮中即可去除)形成一高度上的落差，然後利用 α -step 量測，如圖 3-7 所示。 α -step 量測方式是以機械移動的方式，使一探針在試片表面由鍍膜區掃向未濺鍍區，將高度差由機械訊號經轉換器轉換成電子訊號並加以放大，顯示出薄膜剖面相對高度，再經過計算器計算出實際膜厚。而求出所鍍之膜厚度不僅對成長膜之最佳化條件有關，且當要求量測薄膜電阻率及光學能階測量時，實際膜厚都是不可或缺的參數。

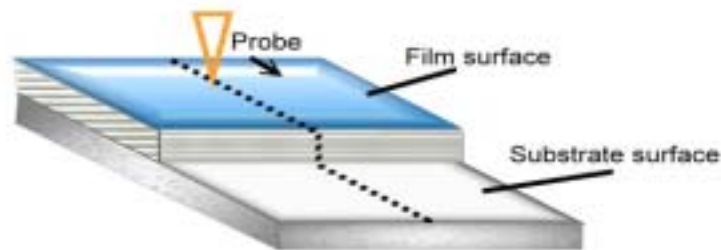


圖 3-7 α -step 量測儀

4. 薄膜晶粒平均直徑量測

計畫中薄膜試片之晶粒平均直徑量測乃以本校奈米中心之掃瞄式探針顯微鏡 (SPM, Scanning Probe Microscope, Seiko SPI 3800N) 來進行。我們奈米中心之 SPM 除了常用之 AFM (Atomic Force Microscope, 原子力顯微鏡) 功能之外，另外而具備 MFM (Magnetic Force Microscope, 磁力顯微鏡)、STM (Scanning Tunneling Microscope, 掃瞄穿透式顯微鏡) 等功能。而薄膜試片之晶粒平均大小乃由 AFM 所得之 3D 影像來得到。



圖 3-8 掃瞄式探針顯微鏡

5. 電阻率、載子濃度及載子移動率量測

由本校奈米中心之霍爾量測儀 (Hall measurement)，如圖 3-9 所示，用來量測試片之室溫電阻率、載子濃度及載子移動率。霍爾效應量測的原理是由 Van der Pauw 於 1958 年提出，因此也被稱為 Van der Pauw 法^[14-15]，適用於當薄膜導電率遠大於基板之導電率的時候。試片裁切成尺寸 1cm×1cm，薄膜的電阻率 (ρ)、載子濃度 (n) 及載子移動率 (μ) 之計算如式 (3-1) 至 (3-3)

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \left(\frac{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}{2} \right) \cdot f \cdot \left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}} \right) \quad (3-1)$$

$$n = \frac{B}{e(2d)R_{BD,AC}} \quad (3-2)$$

$$\mu = \frac{d}{B} \cdot \frac{(\Delta R_{BD,AC})}{\rho} \quad (3-3)$$

在上式中， d ：試片厚度， B ：垂直試片所加磁場強度； $R_{AB,CD}$ 為AB邊電流時，CD邊的電壓與所得電流強度比值； $R_{BC,DA}$ 為BC邊流過電流時，DA邊的電壓與所得電流強度比值。其中 $R_{AB,CD} > R_{BC,DA}$ 。



圖3-9 霍爾量測儀

6. 變溫電(磁)阻量測

過去有關氧化鋅系統之電性之量測大都僅限於以霍爾量測儀對其做室溫電阻率的量測。然而對於其電阻率隨溫度變化的研究報告並不常見。而本研究中也將量測電阻率隨溫度的變化，過去的研究報告中，有些宣稱在摻雜鈦之氧化鋅薄膜觀察到半導體-金屬性導電行為的轉變^[13]，然而其並無半導體-金屬性導電行為的轉變的直接證據。而若

是能在本研究中觀察到摻雜過渡金屬之氧化鋅薄膜中有金屬性的導電行為，則將是半導體-金屬性導電行為的轉變的直接證據。變溫電阻率之量測將利用到本校奈米中心所將購置之低溫恆溫系統(Cryostat)，配合一些精密電流源及精密電壓源(Keithley 2400, 2000)，以及我們所發展出來之自動電阻量測程式，將可以得到試片電阻之溫度相依性。配合 α -step 所得之膜厚資訊，我們可以把電阻率求出，同時也可與霍爾量測儀所得之室溫電阻率作一比較。值得一提的是，我們最近已成功地將自製的測試棒上置於霍爾量測儀之電磁鐵中，而能得到磁阻對溫度之變化曲線。對於 DMS 系統而言，得到磁阻對溫度之相依性將有助於探討其磁性。

我們在自製的測試棒上黏上兩個溫度感測器，一為 DT470，此溫度感測器所提供的乃系統溫度，以供控溫器控溫依據，加熱器則是我們所纏繞的 50Ω 之電阻線；另一溫度感測器則是 Cernox 電阻式溫度感測器，此溫度感測器經由 XITRON 2000 電流源輸出一電流，再由數位電表(KEITHLEY 2000)量得電位差以換算成電阻，由於 Cernox 電阻式溫度感測器不易受磁場影響，因此特別適合用來量測磁阻。下圖為我們自製的電阻測試棒之示意圖以及其外觀照片。

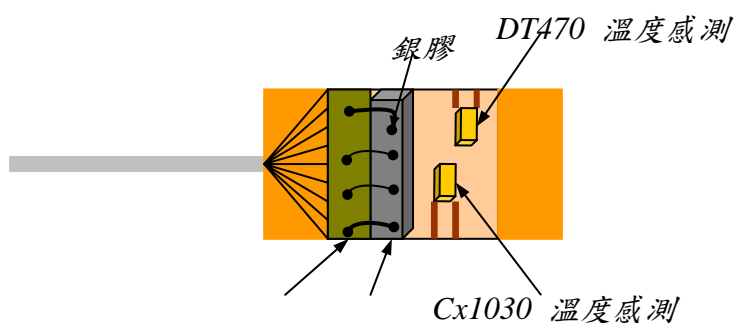


圖 3-9 電阻測試棒之樣本座部份



圖 3-10 電阻測試棒

7. 光學能階(E_g)及光穿透率之量測

薄膜試片之穿透率以本校奈米中心之 UV-Visible 光譜儀，如圖 3-11 所示，測量可見光對鍍膜之穿透率，波長掃描範圍為 300 ~ 800 nm。由其對可見光之穿透率譜線，我們可以由下式將吸收係數(α)求出：

$$T = (1 - R)^2 \exp(-\alpha d) \quad (3-4)$$

式中 T 為穿透率， R 為反射率， d 為薄膜厚度。從吸收係數 α ，我們可以用(3-4)式將光學能階(E_g)求出(對於一拋物面狀能帶)^[13,16]：

$$\alpha = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (3-5)$$

其中 A 為一與光子能量無關之常數， $h\nu$ 則為入射光子之能量。然而，嚴格來說(3-5)式只適用於溫度為零且為拋物面狀能帶。對於溫度不為零且考慮真正之能帶結構，(3-5)式必須加以修正。若假設溫度效應對能帶之影響為 Lorentz 變寬(Lorentzian Broadening)，則吸收係數 α 與入射光子之能量之關係式必須修正為^[17]：

$$\alpha = A\{(h\nu - E_g) + [(h\nu - E_g)^2 + \delta^2]\}^{1/2} \quad (3-6)$$

式中 δ 為 Lorentz 能帶增寬寬度。此時光學能隙寬度可由 $E_g = (3h\nu_1 + h\nu_2)/4$ 求出。其中 $h\nu_1$ 為 $\partial\alpha/\partial(h\nu)$ 之最大之處，而 $h\nu_2$ 則為 $\alpha(h\nu)$ 曲線在 $h\nu_1$ 處之切線與橫軸 ($h\nu$ 軸)之交點。

能隙寬度直接影響其電傳導行為，而一般相信，影響光學能隙寬度者主要有兩個互相競爭的效應：一者為 Burstein-Moss (BM) 效應，另一為能隙寬度縮減效應。前者主要是肇因於傳導帶底部被因摻雜其它原子所產生之多餘的自由電子所填滿，使得能隙寬度變寬，而導致光能隙寬度出現藍位移(blue-shift)。後者則起因於摻雜雜質所產生之位能擾動(fluctuation)以及電子-電子間及屏蔽電子-離子間之多體效應所致。能隙寬度縮減效應會使得價帶頂部及導帶底部彼此接近，亦即能隙寬度變小，而使光學能隙寬度出現紅位移(red-shift)。

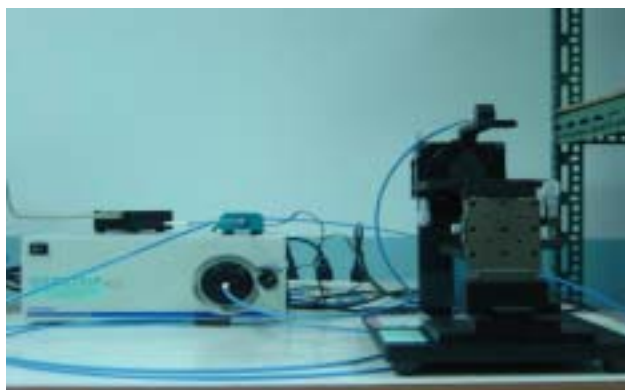


圖 3-11 UV-Visible 光譜儀

8. X-光吸收光譜量測

同步輻射 X-光吸收光譜可以提供化合物之化學狀態及原子局部結構相當有用之資訊，即使是摻雜的原子量很少，由於同步輻射 X-光强度高，還是能鑑定分析出來。一般 X-光粉末繞射所使用之 X-光乃是利用被加速之電子去撞擊特定靶材而產生，稱之為特性 X-光。然而我們吸收光譜實驗所用之 X-光乃利用電子迴旋加速器所產生的。其波長範圍在 0.01~100Å，因其具有高準直性，高強度及波長連續等特性，因此本研究中，薄膜樣本之 X-光吸收光譜實驗均在同步輻射研究中心進行。對於 X-光吸收光譜，一般而言可分成下列幾個部份^[19](參考如下圖 3-12)：

- (1) X-光主吸收邊緣結構(XAMES: X-ray Absorption Main Edge Structure)：指的是吸收邊緣位置前後約 10eV 之範圍，其反應出費米面附近狀態密度變化的行為。以研究 Ce 混合價鍵樣本為例，在 5715~ 5730 eV 之範圍可觀察的到其吸收光譜出現 Shake-down satellite，因此探討混合價鍵行為乃是屬於 XAMES 之範疇。
- (2) X-光近吸收邊緣結構(XANES: X-ray Absorption Near Edge Structure)：通常指得是吸收邊緣位置後 20~50 eV 之範圍，其反應出內層束縛電子被 X-光激發至外層未佔據軌域受臨近原子多重散射之結果。
- (3) 延伸X-光吸收精細結構(EXAFS: Extend X-ray Absorption Fine Structure)：所指的是從吸收邊緣位置後約40~1000 eV的範圍，其反應出內層電子被激發至導帶時受到臨近原子單一散射之結果。不同的吸收邊緣向後延伸之能量範圍並不同，如Ce之K吸收邊緣可以向厚延伸至1000 eV處，而L吸收邊緣大約只向後延伸300 eV左右。配合正確的晶格結構模型，我們可以由EXAFS得知鄰近間的精確距離，從而知道晶格如何隨溫度改變。

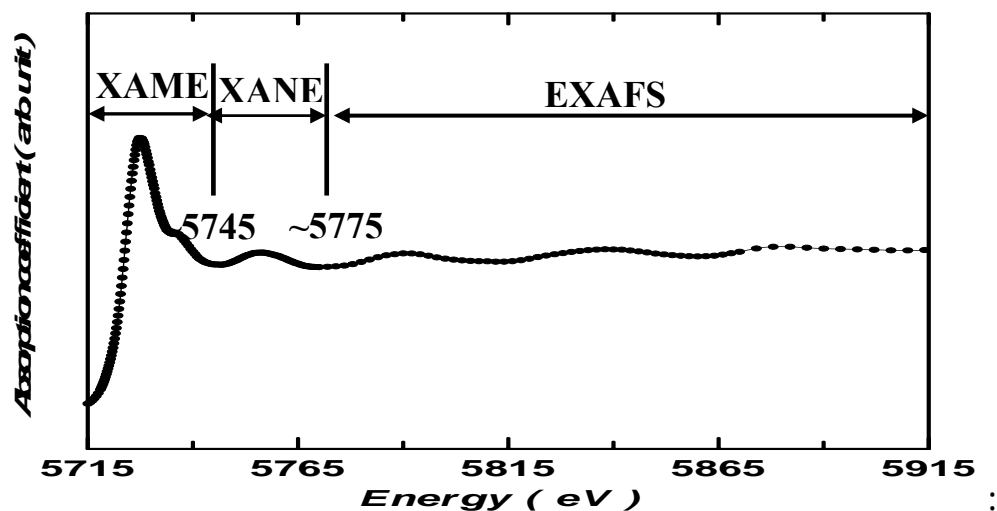


圖 3-12 X-光吸收光譜

9. 磁性量測

本研究計畫中，有關試片磁性之量測主要是利用國科會貴儀中心之超導量子干涉儀(SQUID)來進行。另外本校奈米中心所預計購入之VSM磁性量測系統(LakeShore Model 7410)，也將可用來量測薄膜之磁性。重點將放在磁化率之與磁滯曲線之量測，特別是不同磁性原子(如Fe, Co, Ni, Mn等)，不同濃度以及不同製程條件下對於磁性之影響。另外，由我專題大專生所自製之比熱測試系統(圖 3-13)，以改良式熱脈衝法^[20]來量比熱，也可用於電磁鐵(霍爾量測儀)中來量測磁性比熱。相信這些有關磁性之量測，將有助於釐清以ZnO為基本之DMS系統，其室溫之鐵磁性到底是本質上的或只是來自所摻雜磁性之磁性雜質，以及何者才是此磁交換作用的主要媒介。另一方面，我們也可以觀察在加以少許非磁性雜質時，其自旋玻璃與量子臨界行為變化的現象。

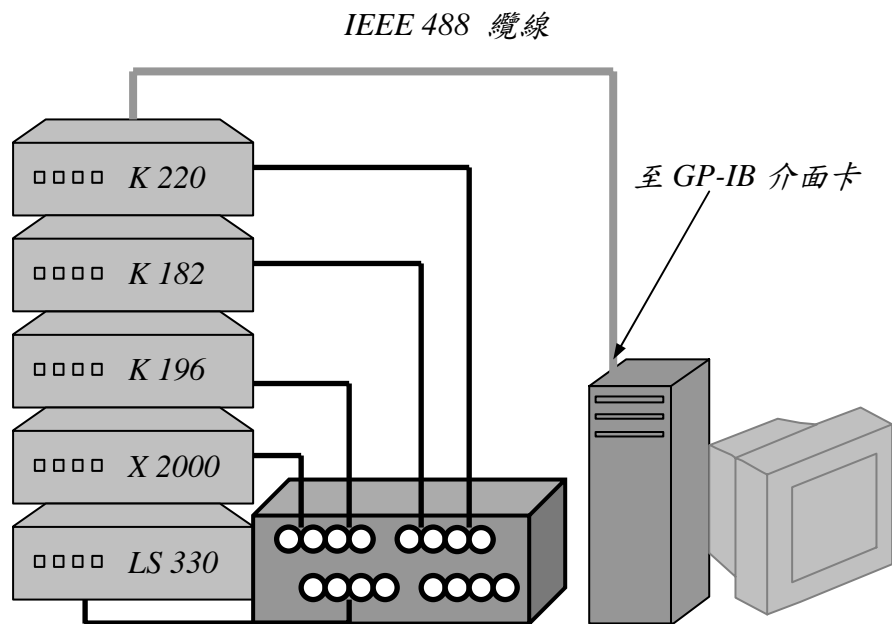
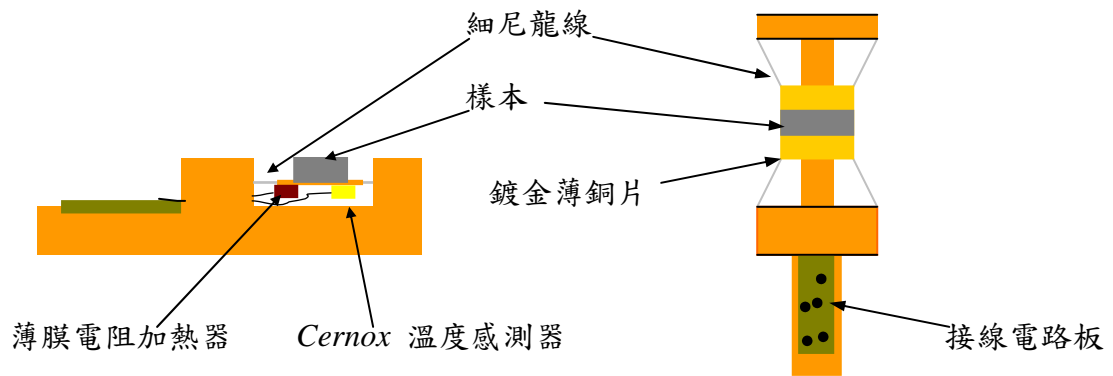


圖 3-13 比熱測試棒與儀器接線示意圖

四、参考文献

- [1] H. Munekata, H. Ohno, S. von Molnar, A. Segmuller, L.L. Chang, L. Esaki, Phys. Rev. Lett. 63 (1989) 1849.
- [2] H. Ohno, H. Munekata, T. Penny, S. vonMolnar, L.L.Chang, Phys. Rev. Lett. 68 (1992) 2664.
- [3] S.J. Lee, H.S. Lee, D.Y. Kim, T.W. Kim, Journal of Crystal Growth 276 (2005) 121–127
- [4] H. Ohno, Science **281** (1998) 951.
- [5] M. Ziese, M.J. Thornton (Eds.), Spin Electronics, Springer, Berlin, 2001.
- [6] J.H. Kim, H. Kim, D. Kim, Y.E. Ihm, WK. Choo, J. Appl. Phys. 92 (2002) 6066.
- [7] J.M.D. Coey, M. Venkatesan, C.B. Fitzgerald, Nat. Matter. 4 (2005) 173.
- [8] J.H. Kim, et al, Solid State Communications **131** (2004) 677.
- [9] K.L. Chopra, S. Major, D.K. Pandya, Thin Solid Films **102** (1983) 1.
- [10] S. Kohiki, M. Nishitani, T. Wanda, J. Appl. Phys. **75** (1994) 2069.
- [11] Y. Igasaki, H. Saito, J. Appl. Phys. **69** (1991) 2190.
- [12] A. P. Roth, D.F. Williams, J. Appl. Phys. **52** (1981) 6685.
- [13] Y.M. Lu, C.M. Chang, S.I. Tsai, T.S. Wey, Thin Solid Films **447-448** (2004) 56.
- [14] L.G. Valdes, “Resistivity Measurements of Germanium for Transistors”, Proc. I.R.E., 42
- [15] L.J. van der Pauw, “A Method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape”, Philips Research Reports, 13 (1958) ,1-9
- [16] S.S. Lin, J.L. Huang, P. Šajgalik, Surface & Coatings Technology 191 (2005) 286.
- [17] Y.R. Park, K.J. Kim, Solid State Communications **123** (2002) 147.
- [18] A.P. Roth, J.B. Webb, D.F. Williams, Phys. Rev. B **25** (1982) 7836.
- [19] G. Liang, Ph.D. dissertation, Rutgers, The State University of New Jersey, New Brunswick, 1990.
- [20] J.S. Hwang, K.J. Lin, C. Tien, Rev. Sci. Instrum. 68 (1997) 94.

五、計畫結果與與討論

本研究計畫將針對以氧化鋅為基礎之稀磁性半導體系統，分別針對粉末塊材及薄膜，分別針對其結構、傳輸性與磁性等物理特性做探討與比較。執行本計畫期間，我們已成功利用固態反應方法來製備 $Zn_{1-x}\delta M_x T_\delta O$ ($M=Co, Mn, Ni$, 等3d磁性離子； $T=Al, Ti, Ta$ 等非磁性離子)之粉末塊材系統，以及利用濺鍍法來成長其薄膜樣本。所有試片均先以X-光繞射來檢查其結晶性，結晶性較佳之樣本才會進行後續有關結構、電性與磁性之量測。有關此系統磁性之探討將是這部份工作之重點，相信這部份之研究成果將有助於釐清以ZnO為基礎之DMS系統，其鐵磁性是否為本質上特質，以及何者才是此磁交換作用的主要媒介。由我們實驗結果顯示，在我們研究的系統當中，部份樣本具有室溫的鐵磁性，且由XRD以及XAS的數據顯示，這鐵磁性應為本質上之特質，而不是來自磁性原子叢集。另一方面由於導電性較純ZnO來得差，因此其鐵磁性的機制應不是經由自由載子所媒介之交換作用，束縛極化子模型似乎比較能解釋在我們系統之中鐵磁性的成因。

本研究計畫雖屬於個別型研究計畫，但實際執行計畫的是我們所組成之研究團隊。研究團隊中教師們領域不同，各有所長：有些專長在薄膜製程，有些則善於量測分析。近來之研究重點放在氧化鋅透明導電膜之成長與物理性質之研究。執行計劃這兩年來，已獲得不錯之研究成果。我們也將這些成果發表在國內外研討會及國外期刊當中。而在會議論文方面，每年材料年會、物理年會、同步輻射用戶會議都會固定發表多篇論文，同時本研究團隊亦常在國外重要國際研討會發表論文。而至於期刊論文方面，已有多篇發表於國外重要期刊。茲將這兩年來之計畫所產生之成果整理如下：

SCI 期刊論文

1. J.J. Lu^{*}, S.Y. Tsai, T.C. Lin, T.S. Mo, K.J. Gan, Y.M. Lu, 2010, “Characteristics of Ni and Al co-doped ZnO films”, submitted to *Solid State Commun.*, NSC 97-2112-M-168-001-MY2.
2. J.J. Lu^{*}, S.Y. Tsai, T.C. Lin, T.S. Mo, K.J. Gan, Y.M. Lu, 2010, “Structural, magnetic, transport and optical properties of ZnO: Ni films”, submitted to *J. Magn. Magn. Mater.*, (in revision), NSC 97-2112-M-168-001-MY2.
3. J.J. Lu^{*}, T.S. Mo, L.Y. Jang, 2010, “Spin-glass-like behavior in antiferromagnetic compound Ce_2CuGe_6 ”, submitted to *J. Supercond. Nov. Magn.*, (in revision) NSC 97-2112-M-168-001-MY2.
4. J.J. Lu^{*}, J.J. Lu · T.S. Mo · K.J. Gan · T.C. Lin · M.K. Lee, 2010, “Observation of RKKY-Kondo Competition and Non-Fermi-Liquid Behavior in the Intermetallic Compound

Series $Ce(Cu_{1-x}Ni_x)Si_2$ ”, *J. Supercond. Nov. Magn.*, (in press) (SCI), NSC 97-2112-M-168-001-MY2.

5. J.J. Lu^{*}, S.I. Tasi, Y.M. Lu, T.L. Hsiung, L.Y. Jang, Dec. 2009, “Al-doping effect on structural, transport and optical properties of ZnO films by simultaneous RF and DC magnetron sputtering”, *Solid State Commun*, Vol. 149, Issue: 47, pp. 2177-2180. (SCI) NSC 97-2112-M-168-001-MY2.

研討會論文

1. 陳宏傑, 林典民, 呂正中, 莫定山*, “外加步階電壓下扭曲向列型液晶薄膜的瞬時電光效應”, 2010 Taiwan Display Conference(台灣顯示科技研討會), 2010, April 29~30, 成功大學, 台南, D049.
2. J.J. Lu(呂正中), D.S. Mo(莫定山), J.F. Chou(周榮芳), S.Y. Tsai(蔡淑儀), “Structural and magnetic properties of the Ni-doped ZnO based DMS”, Proceedings of 2010 Annual meeting of the Physical Society of Republic of China, Feb. 2~4, 成功大學, 台南, CP-016.
3. J.J. Lu(呂正中), T.S. Mo(莫定山), M.K. Lee(李民楷), J.F. Chou(周榮芳), “RKKY-Kondo competition in the alloy series $Ce(Cu_{1-x}Ni_x)Si_2$ ”, Proceedings of 2010 Annual meeting of the Physical Society of Republic of China, Feb. 2~4, 成功大學, 台南, DP-011.
4. Dong-Shong Liang, Kwang-Jow Gan,*, Jenq-Jong Lu, Cheng-Chi Tai, Cher-Shiung Tsai, Geng-Huang Lan, Yaw-Hwang Chen, “Multiple-Valued Memory Design by Standard BiCMOS Technique”, 2009 World Congress on Computer Science and Information, March 31 - April 2, 2009, LA. USA, pp.596-599 (ISBN 978-0-7695-3507-4)
5. J.J. Lu(呂正中), D.S. Mo(莫定山), J.F. Chou(周榮芳), M.K. Lee(李民楷), “Investigation on the structural, transport and magnetic properties of $Zn_{1-x}M_xT_8O$ system (M=Co, Ni, Mn,···; T=Al, Ti, Ta,···)”, Proceedings of 2009 Annual meeting of the Physical Society of Republic of China, Jan. 19~21, 彰師大, 彰化, PA-03.
6. J.J. Lu(呂正中), D.S. Mo(莫定山), J.F. Chou(周榮芳), S.Y. Tsai(蔡淑儀), “Structural and electrical properties of sputtered Al-doped ZnO films”, Proceedings of 2009 Annual meeting of the Physical Society of Republic of China, Jan. 19~21, 彰師大, 彰化, PC-41.
7. J. S. Chang, K. J. Gan, C. L. Lin, and J. J. Lu, “Investigation catalyst of the growth quality for carbon nanotube”, 2008 IEEE International Workshop on Next Generation Electronics (IWNE), Kun Shan University, Tainan County, Taiwan, 20-21 November 2008, pp. 119-120. (ISBN:978-986-6507-04-5)
8. J.J. Lu(呂正中), J.F. Chou(周榮芳) and T.S. Mo(莫定山), “Competing interactions in the intermetallic compound series $CeCu_xNi_{1-x}Si_2$ ”, Proceedings of 2008 Annual meeting of the Physical Society of Republic of China, Jan. 28~30, 交通大學, 新竹, PC-43.

無研發成果推廣資料

97 年度專題研究計畫研究成果彙整表

計畫主持人：呂正中		計畫編號：97-2112-M-168-001-MY2					
計畫名稱：稀磁性半導體系統： $Zn_{1-x}\delta MxT\delta O$ 之結構、電性與磁性之研究							
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	7	7	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	1	1	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	3	5	100%	篇	
		研究報告/技術報告	0	0	100%		
		研討會論文	1	1	50%		
		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	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%		

<p>其他成果 (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>	<p>我們的研究成果將有助於釐清以 ZnO 為基礎之 DMS 系統，其鐵磁性是否為本質上特質，以及何者才是此磁交換作用的主要媒介。</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	0	

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）

本研究計畫的主要目標乃在於研究以 ZnO 為基底之系統，藉由磁性原子及過渡金屬的摻雜使其成為稀磁性半導體。而所謂稀磁性半導體指的是摻雜少量之磁性離子的半導體材料，由於其兼具電性及磁性的自由度，可以成為‘自旋源’或成為‘自旋注入器’，對於發展自旋電子學領域來言，將是相當具有潛力的材料。本計畫已成功合成並以共濺鍍法生成數種稀磁性半導體系統 $Zn_{1-x-\delta} M_x T_\delta O$ 薄膜，其中幾種還具有室溫的鐵磁性。我們主要以 X-光繞射進行樣本中之結晶性之量測，更進一步之組成成份(EDS)、表面形態(SEM)，平均晶粒大小(AFM)以及相關之電性(霍爾效應、變溫電阻率)及磁性(磁阻、磁化率等)。所得之結果已陸續發表於國外重要期刊以及國內外重要研討會中。