

Mn:ZnO 透明導電氧化物與稀磁半導體薄膜之製備與性質

Preparation of the Manganese Zinc oxide transparent conductive thin film by chemical bath deposition

駱焯翔¹ 徐嘉禧² 楊仁傑² 方昭訓^{1,2*}

Wei-Hsiang Luo,¹ Chia-His Hsu,² Jen-Chieh Yang,² Jau-Shiung Fang,^{1,2*}

¹國立虎尾科技大學 材料與綠色能源工程研究所 ²國立虎尾科技大學 材料科學與工程系
(NSC97-2221-E-150-001-MY3)

摘要

本研究以化學鍍浴沉積法(Chemical Bath Deposition, CBD)在康寧玻璃 Eagle²⁰⁰⁰ 玻璃基板上製備摻雜 Mn 之 ZnO 薄膜，期望藉由 Mn 之摻雜製備磁性與半導體的光電性質良好共存的材料，並探討摻雜 Mn 與熱處理條件對 ZnO 薄膜之組成、晶體結構、導電特性、光學性質、表面形貌與磁性質之影響。實驗利用電子微探儀(EPMA)分析成分組成、霍爾量測系統(HMS)量測電性、X 光繞射儀(XRD)分析晶體結構、場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)觀察表面形貌、紫外光-可見光-近紅外線光譜儀(UV-Vis)量測穿透率與振動試樣磁力計(VSM)量測磁滯曲線。實驗結果顯示藉由摻雜 Mn，成功製備出具有低電阻、高穿透率與具磁性的 ZnMnO 薄膜，而摻雜 Mn 之 ZnO 薄膜以 RTA 退火 600°C，可得到最低電阻率為 $4.29 \times 10^{-1} \Omega\text{cm}$ ，載子濃度為 $3.85 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ，電子遷移率為 $3.77 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ ，平均穿透率可達 74.7%和能隙值為 3.17 eV，飽和磁化量為 20.6 emu/c.c.，剩餘磁化量為 2.8 emu/c.c.，矯頑磁力為 54.9 Oe，以期未來能應用於奈米尺寸自旋電子元件。

關鍵詞：化學鍍浴沉積法(Chemical Bath Deposition, CBD)、氧化鋅(Zinc Oxide)、錳(Manganese)、透明導電氧化物(Transparent Conductive Oxide, TCO)、稀磁半導體(Diluted Magnetic Semiconductor, DMS)

Abstract

Manganese-Doped Zinc Oxide was prepared by an optimum deposition parameter using Chemical Bath Deposition (CBD); and the effect of manganese-doped content on the structural, electrical, optical, and magnetic properties of the film were also investigated. The changes in structure, resistivity, and transmittance were studied using Electron Probe X-ray MicroAnalyzer (EPMA), Hall measurement system (HMS), x-ray diffraction (XRD), Field emission scanning electron microscope (FE-SEM), spectrophotometer (UV-Vis) and Vibrating Sample Magnetometer (VSM), respectively. The film had a resistivity of $4.29 \times 10^{-1} \Omega\text{cm}$, transmittance of 74.7%, bandgap of 3.17 eV in the visible range, saturation magnetization of 20.6 emu/c.c., remanent magnetization of 2.8 emu/c.c., and coercivity of 54.9 Oe when the film (Mn=7.10 at.%) was annealed in Ar+H₂.

Keywords : Chemical Bath Deposition (CBD), Zinc Oxide (ZnO), Manganese (Mn), Transparent Conductive Oxide (TCO), Diluted Magnetic Semiconductor (DMS)

1. 前言

透明導電氧化物(Transparent Conductive Oxide, TCO) 應用範圍廣泛涵蓋平面顯示器面

板、太陽能吸收面板、觸控式面板與光電偵測器等，隨著半導體技術不斷進步，透明導電薄膜的應用與發展亦更加廣泛。透明導電氧化物通常為 n-type Degenerate 半導體，於可見光範圍具有高於 80% 高穿透率及良好的導電性質等特性。ITO 薄膜由於極佳的電性(約 $2 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$)與透光率(85%)，為工業界目前最普遍使用之材料。但由於 ITO 中含有稀有元素銦，在地殼中的含量非常稀少，在面臨大量使用透明電極材料的平面顯示器產業和製備薄膜太陽能電池的透明電極之需求，導致價格不斐，為節省成本則需另尋可替代之物。氧化鋅中在自然界中蘊藏豐富，成本較低，無毒性，且其比 ITO 更容易蝕刻，故可作為 ITO 的替代材料。氧化鋅是 II-VI 族化合物半導體材料其具有直接能隙且寬能帶的特性，其導電機制主要來自於化學計量比之偏離，係由於氧空缺提供之施體，作為半導體內自由載子的主要來源 [1]。

氧化鋅薄膜製備的方法相當多如：金屬有機相化學沈積法(Metal-Organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD)^[2]、射頻濺鍍法(RF-Sputtering)^[3]、化學噴霧熱解法(Chemical Spray Pyrolysis, CSP)^[4]、脈衝雷射沉積法(Pulsed Laser Deposition, PLD)^[5]、連續離子層吸附反應法(Successive Ion Layer Adsorption and Reaction, SILAR)^[6]、溶膠-凝膠法(Sol-Gel)^[7]、化學鍍浴沉積法(Chemical Bath Deposition, CBD)^[8,9]等。化學鍍浴沉積法具備：可於低溫操作、製程簡易、耗費成本較低、無毒性、可生成大面積均勻的薄膜，易於大規模量產、不受限於基材的形狀與適用於沉積非常難溶的化合物^[10-11,12-13]等優點，因此受到廣泛之重視。

本研究可分成二個部分：第一部分利用化學鍍浴法製備純氧化鋅，主要在嘗試使用一個方法簡單、耗費成本較低與低溫的製程取代傳統需要高溫與高真空昂貴設備的製程，成功製備出具有低電阻和高穿透率的氧化鋅透明導電薄膜。因其具有高的熔點(1975°C)及熱穩定性，寬的直接能

隙(Direct Band Gap, 3.37 eV)和高的激子結合能(Exciton Binding Energy, 60 meV)^[14]，並且具有壓電性，不僅有潛力應用於連續式製程且可藉由摻雜的動作使其更具有發展性，因此 ZnO 為 II-VI 族半導體中最廣泛被研究的課題之一。

第二部分則是合成 ZnMnO 稀磁性半導體(DMS)薄膜，現今的半導體材料主要利用其不同的光及電學性質來製造電子元件，然而現今的半導體材料雖然具有優良的光、電學性質，但其本質上非鐵磁性材料，故無法進一步發展多功能的電子元件。稀磁性半導體(Diluted Magnetic Semiconductor, DMS)，即是利用摻雜少量過渡金屬元素於半導體中作為磁性的來源，有希望解決研究人員急欲創造磁性與半導體良好共存的材料以克服界面所帶來的問題。

本研究旨在嘗試利用化學鍍浴沉積法製備氧化鋅摻雜錳(Mn)薄膜，探討摻雜前後與不同熱處理溫度下對 ZnMnO 薄膜之電性、結構、表面形貌、穿透率與磁性之影響，以期應用於業界上。

2. 實驗方法

本研究以康寧 Eagle²⁰⁰⁰ 玻璃作為基材，先將基材以超音波震盪約 15 分鐘，經丙酮清洗後，置於內含去離子水的燒杯中，以超音波清洗約 15 分鐘，確保試片的清潔，再放入烘箱內烘乾，確定試片乾燥後以氯化亞錫溶液與氯化鈹溶液進行敏化、活化處理，析鍍前以去離子水沖洗並烘乾以保持其清潔。反應溶液所使用之藥品為硝酸鋅($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$: 0.250 M)、二甲基胺硼烷(DMAB: 0.300 M)、硝酸錳($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$: 0 M 和 0.0725 M)。反應溫度設定於 70°C，將玻璃基材置於溶液中，ZnO 薄膜合成沉積時間為 120 分鐘，反應製程沉積完畢後，將試片以去離子水沖洗並烘乾。

實驗製備所得的 ZnO 薄膜以表面輪廓儀(α -step)量測初鍍膜厚度為 370 nm，再以電子微探儀(EPMA)進行薄膜成份分析，將初沉積之 ZnMnO 薄膜在 Ar+H₂ (5% H₂)環境中，分別以

表一、ZnMnO 初鍍膜經 EPMA 分析之成分組成。

Doping Mn (M)	Zn (at. %)	O (at. %)	Mn (at. %)	O/Zn
0	50.81	49.19	0.00	0.968
0.0725	40.04	52.86	7.10	1.320

400 - 600°C 之溫度持溫 30 分鐘進行快速退火熱處理，並利用霍爾量測系統(HMS)量測電性質、X 光繞射儀(XRD)進行結構分析、場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)觀察穿透率表面形貌及橫截面、紫外光-可見光-近紅外線光譜儀(UV-Vis)量測穿透率與振動試樣磁力計(VSM)量測磁滯曲線。

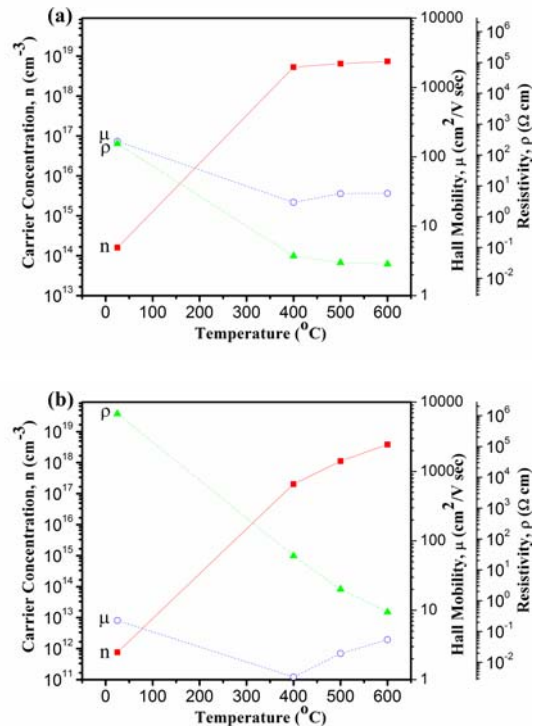
3. 結果與討論

3.1 ZnMnO 薄膜之組成成分

ZnMnO 初鍍膜之成分組成經 EPMA 分析後，其結果如表一所示，可觀察到隨著 Mn 摻雜濃度的提高，使得 Zn 原子的含量逐漸減少，Mn 和 O 原子的含量逐漸增加。隨著 Mn 含量的增加，O/Zn 原子比例亦隨之增加，O/Zn 原子比例的增加則表示氧空缺減少^[15]。

3.2 ZnMnO 電性分析

圖一顯示在 Mn 含量為 0 at.% 和 7.10 at.% 所製備之 ZnMnO 薄膜，經過 400 - 600°C 在 Ar+H₂ 環境中熱處理 30 分鐘的霍爾量測結果。由圖一(a)(b)可知，當 Mn 含量為 0 at.% 與經過摻雜 Mn 含量為 7.10 at.% 時，ZnMnO 薄膜電阻率稍微升高，所以推測 Mn 的摻雜是以 Mn²⁺ 取代 Zn²⁺，並不會為 ZnMnO 薄膜提供更多的自由電子，所以在 ZnMnO 晶體中，形成自由電子的機制主要是來自氧空缺(Oxygen Vacancies)及間隙鋅原子(Interstitial Zinc Atoms)。O/Zn 比例越低則形成氧空缺及間隙鋅原子的機率越高，電子濃度與 O/Zn 及 Mn 含量有緊密的關係(由表一可知)，由於電子濃度提高主要來自於氧空缺，故 Mn 含量為 0 at.% 的 ZnO 薄膜具較低的電阻率，



圖一、Mn 含量為(a) 0 at.%與(b) 7.10 at.%所製備之 ZnMnO 薄膜，經過 400 - 600°C 在 Ar+H₂ 環境中熱處理 30 分鐘的霍爾量測結果。

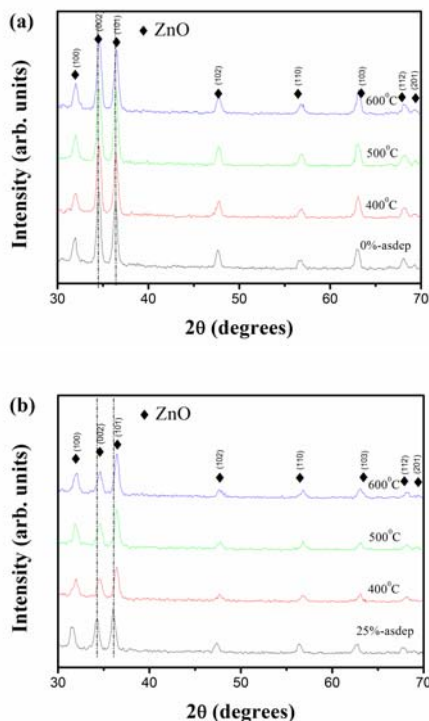
由圖一(b) Mn 含量為 7.10 at.%，可知 Mn 的含量雖高，但在無法有效提供自由電子的情況下，反而使電阻率升高。對於載子傳輸而言，電子的遷移率直接與碰撞間的平均自由路徑有關，而平均自由路徑則決定於各種散射機制。當一個帶電載子行經一個游離的摻雜雜質時所引起，由於庫倫力的交互作用，帶電載子的路徑會受到偏移，雜質散射的機率是游離雜質的總濃度而定。因此，摻雜量高之薄膜，電子行經路徑受到雜質散射影響機率大，亦是薄膜初鍍膜電阻率升高之要因。

當薄膜摻雜 Mn 與初鍍膜經熱處理後，造成電子遷移率下降的原因不僅是離子化雜質散射，薄膜的表面型態也會影響電子遷移率^[16]。在電子的運動過程中，當電子與薄膜碰撞時，則電子無法實行完全的平均自由路徑(Full Mean-Free Path)，即電子的行進軌跡受阻礙會造成任意角度的散射，導致較少的電子流(Electrons Flow)通過參考平面(Reference Plane)，使得電阻增加^[17]。

由圖一可得知ZnMnO薄膜熱處理後的載子濃度相當高，使離子化雜質散射對電子遷移率的影響則非常大^[16]，所以散射機制主要是離子化雜質散射，使初鍍膜經熱處理後遷移率下降。載子濃度隨著退火溫度增加而上升，使薄膜內部氧原子減少導致氧空位增加，其載子濃度相對提升^[18]；根據Ko et al.研究提出^[19]，當結晶結構的薄膜其霍爾移動率上升載子濃度也相對增加主要是受到晶界散射模式的影響，推論此現象可能為熱處理後晶粒成長使晶界減少，降低了載子在材料內移動受制於晶界時所造成的散射作用，導致霍爾移動率隨熱處理溫度增加而有增加的趨勢，使得電阻率下降。

3.3 ZnMnO 晶體結構分析

圖二顯示在Mn含量為0 at.%和7.10 at.%所製備之ZnMnO薄膜經過400 - 600°C在Ar+H₂環境中熱處理30分鐘之XRD分析圖。圖二(a)中顯示出的繞射峰利用JCPDS (75-0576)比對結果，



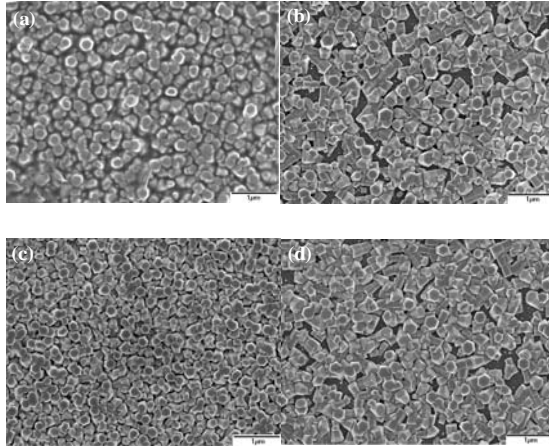
圖二、Mn 含量為 (a) 0 at.%與(b) 7.10 at.%所製備之 ZnMnO 薄膜經過 400 - 600°C 在 Ar+H₂ 環境中熱處理 30 分鐘之 XRD 分析圖。

可以確定所有試片的薄膜結構具有 ZnO 六方纖鋅礦結構。當 Mn 含量為 0 at.%時，具有良好的結晶特性，首選方位為(002)，薄膜經過摻雜 Mn (7.10 at%)之後(如圖二(b)所示)，結晶性變差，沒有出現 Mn 的氧化物和其它相繞射峰，首選方位轉變成(101)，使結晶性變的較差，繞射峰強度明顯變弱，這是由於 Mn 原子扮演著障礙的角色影響 ZnO 沿著(002)方位成長，這與先前 V.R. Shinde 利用噴塗熱解法^[20]的研究是一樣的，以及 Zn 離子與 Mn 離子尺寸不同所形成的應力。由於 Mn²⁺(0.83 Å)相對於 Zn²⁺(0.74 Å)有較大離子半徑，當 Mn 摻雜進入了 ZnO 結構，造成晶格膨脹，隨著 Mn 含量的提高，繞射峰逐漸地往低角度方向產生偏移。繞射角度偏移現象是由於熱處理後薄膜內部應力釋放^[21]及發生氧原子往外擴散所以使平面間距縮小，而在 Ar+5% H₂ 氣氛下熱處理，H₂ 有大量還原薄膜內部氧原子的能力^[22]。

圖二(b)顯示出Mn含量為7.10 at.%時，初鍍膜結構為ZnO纖鋅礦結構，晶體結構以ZnO(101)為首選方向，熱處理後與初鍍膜之繞射峰相較有往高角度偏移現象，繞射角度偏移現象是由於熱處理後Mn原子析出與氧空位的增加使晶格變形縮小平面間距導致繞射峰往高角度偏移。

3.4 表面形貌分析

圖三顯示 Mn 含量為 0 at.%與 7.10 at.%製備的 ZnMnO 初鍍膜，以及在 Ar+H₂ 氣氛下施以熱處理 600°C 持溫 30 分鐘的 FE-SEM 試片表面形貌。圖三(a)中顯示初鍍膜表面有些許孔洞，經過摻雜 Mn 之初鍍膜(圖三(b))，結構缺陷明顯變多，且晶粒尺寸稍微地變大。由圖三(c)顯示 Mn 含量為 0 at.% 經過熱處理後使孔洞減少，提高薄膜緻密性，其晶粒尺寸稍微地增加，降低晶界散射與電阻率，可由圖一得到印證，熱處理溫度增加使載子濃度增加，霍爾移動率受晶粒成長使晶界散射減少的影響而有增加的趨勢，此為晶界散射作用的影響。由圖三(d)發現到 Mn 含量 7.10



圖三、Mn 含量為(a) 0 at.%與(b) 7.10 at.%製備的 ZnMnO 初鍍膜，及於 Ar+H₂ 氣氛下施以熱處理 600°C 持溫 30 分鐘(c) 0 at.%與(d) 7.10 at.%薄膜之 FE-SEM 試片表面形貌。

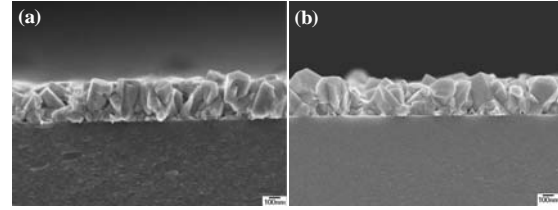
at.% 經過熱處理後結構缺陷仍然嚴重，結構不緻密與缺陷會造成薄膜具有較高的電阻率。

3.5 FE-SEM 橫截面分析

圖四(a)(b)為 Mn 含量 0 at.%與 7.10 at.%製備的 ZnMnO 薄膜經過 600°C 於 Ar+H₂ 氣氛中熱處理，時間為 30 分鐘的 FE-SEM 試片橫截面。由圖四(a)可以觀察到 ZnO 薄膜是由規則排列的六角形柱狀晶所組成且垂直生長於玻璃基板，經與 XRD 繞射圖二中可以確定，當 Mn 含量為 0 at.% 時，優選方位為(002)。圖四(b)則顯示摻雜 Mn 之後，發現柱狀晶結構變的鬆散，使得電阻率提高，且生長方向產生改變，由圖二 XRD 繞射圖中優選方位由(002)轉變成(101)，相互得到印證。由圖四(a)(b)可發現膜厚皆為 370 nm。

3.6 ZnMnO 薄膜穿透率分析

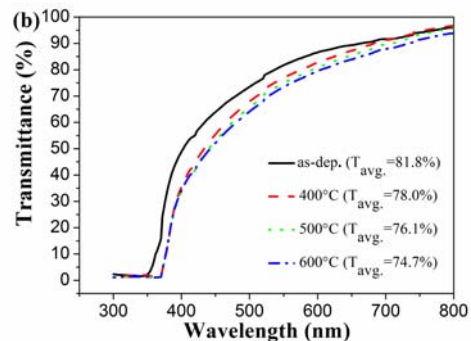
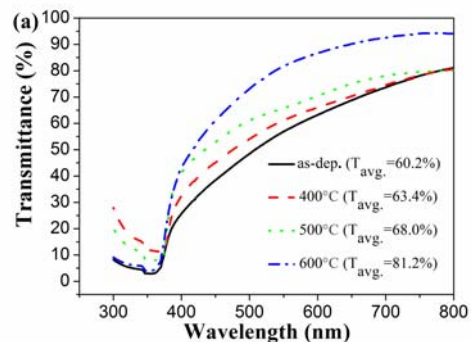
圖五(a)(b)為 Mn 含量為 0 at.%和 7.10 at.%所製備之 ZnMnO 薄膜，經過 400 - 600°C 在 Ar+H₂ 環境中熱處理 30 分鐘所測得的穿透率曲線圖。由圖五(a)顯示出 Mn 含量為 0 at.%初鍍膜平均在可見光範圍(400 nm-800 nm)的穿透約為 60.2%，在可見光範圍內(400 nm-800 nm)的平均



圖四、Mn 含量(a) 0 at.%與(b) 7.10 at.%製備的 ZnMnO 薄膜經過 600°C 於 Ar+H₂ 氣氛中熱處理，時間為 30 分鐘的 FE-SEM 試片橫截面。

穿透率會隨著薄膜熱處理溫度上升而有明顯的上升，平均穿透率經過 Ar+H₂ 熱處理 400 - 600°C 分別約為 63.4%、68.0%、81.2%。由圖五(b)顯示出 Mn 含量為 7.10 at.%初鍍膜平均在可見光範圍(400 nm-800 nm)的穿透約為 81.8%，在可見光範圍內(400 nm-800 nm)的平均穿透率會隨著熱處理溫度上升而有明顯的下降，平均穿透率經過 Ar+H₂ 熱處理 400 - 600°C 分別約為 78.0%、76.1%、74.7%。

圖五(a)顯示 ZnO 薄膜經過 Ar+H₂ 熱處理後



圖五、Mn 含量(a) 0 at.%與(b) 7.10 at.%所製備之 ZnMnO 薄膜，經過 400 - 600°C 在 Ar+H₂ 環境中熱處理 30 分鐘所測得的穿透率曲線圖。

平均穿透率會隨熱處理溫度上升而增加且吸收限具有藍移的現象，平均穿透率是由於 Ar+H₂ 熱處理改善了 ZnO 的化學計量比^[23]，使得 ZnO 薄膜的光穿透率顯著的增加。圖五(b)顯示 ZnMnO 薄膜隨著熱處理溫度越高可以觀察到可見光穿透率有下降的趨勢；造成可見光穿透率下降的原因主要為吸收效應，產生吸收的因素有很多，如(1)自由載子的吸收；(2)電子被雜質散射時產生的吸收；(3)電子在能帶間躍遷產生的吸收；(4)分子振動和轉動的吸收。在 Ar+H 熱處理環境中，氫氣還原了薄膜中的氧，形成氧空缺，因為當薄膜氧空缺越多，其中自由載子吸收隨之增加，當溫度越高其反應越快，穿透率越差^[24]；圖五(a)可知，ZnO 薄膜吸收邊界(Absorption Band Edge)隨著熱處理溫度的上升，而往短波長移動。主要是熱處理有助於產生氧空缺及自由電子，有效提升導電性及載子濃度，隨著熱處理溫

度增加而有偏向短波長區漂移即藍移的趨勢^[25,26]；這是由於薄膜本身電子-電子或電子-摻雜物作用於傳導帶與價帶上導致能隙寬化效應，近紅外線波段穿透率減少是受到載子濃度增加的影響使穿透率產生變化。而 ZnMnO 薄膜由圖五(b)觀察到平均穿透率會隨熱處理溫度上升而降低，且在此摻雜量熱處理後由於氧還原造成 Mn 的析出，導致鍵結結構變化使吸收邊界發生紅移現象，平均穿透率會因 ZnMnO 薄膜表面粗糙度增大，造成入射光與薄膜表面的散射會降低透光率^[27]。

3.7 光學能隙分析

由穿透光譜可計算出薄膜的能隙值 E_g，其關係式如下：

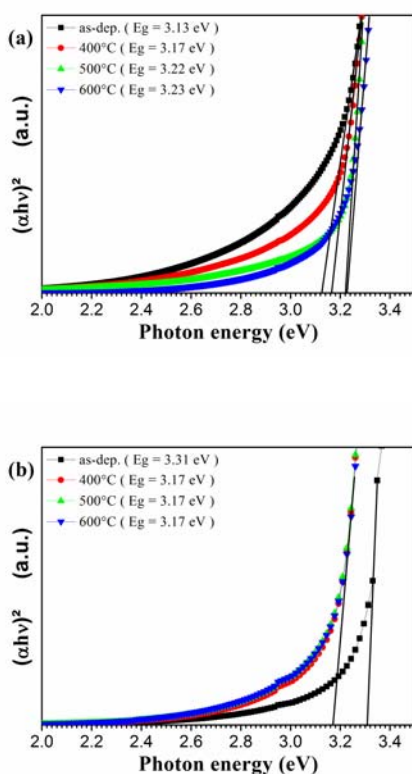
$$\alpha h\nu = C(h\nu - E_g)^{1/2} \dots\dots\dots(1.1)$$

其中 α 為光學吸收係數， $h\nu$ 為光子之能量，可利用此關係式算出其能隙值 E_g 的大小，而光學吸收係數 α 則可用下式，由薄膜的厚度 d 與穿透率 T 的關係式算出：

$$\alpha = (1/d)\ln(1/T) \dots\dots\dots(1.2)$$

圖六中之虛線為能隙方程式的理論曲線，經由此方程式可推算出薄膜光能隙 E_g 大小，由圖六(a)可知，在 Mn 含量為 0 at.% 下沉積之 ZnMnO 薄膜經過不同溫度的 Ar+H₂ 氣氛下熱處理，E_g 由 3.13 上升至 3.23 eV。能隙隨著熱處理溫度增加而有增加的趨勢，其趨勢與圖五(a)(b)穿透率吸收限有藍移現象相符與 Burstein-Moss 學說一致，在 Ar+H₂ 氣氛下熱處理有助於形成氧空缺、自由電子，當自由電子濃度提高時，由於在傳導帶的底部位於禁帶處會被氧空缺產生的電子所填滿，電子將佔據傳導帶的底部，使得由價帶躍遷至傳導帶的電子必須具有更高的能量激發才能進入傳導帶，造成能隙(Energy Band Gap)的寬化，此即藍移現象，會使近吸收限的穿透率增加。

由圖六(b)可知，在 Mn 含量為 7.10 at.% 下沉積之 ZnMnO 薄膜經過不同溫度的 Ar+H₂ 氣氛



圖六、Mn 含量(a) 0 at.%與(b) 7.10 at.%所製備之 ZnMnO 薄膜，經過 400 - 600°C 在 Ar+H₂ 環境中熱處理 30 分鐘所測得的光學能隙變化圖。

下熱處理， E_g 由 3.31 降低至 3.17 eV。能隙 E_g 呈現隨熱處理增加而下降的趨勢，其趨勢與圖五 (b) 穿透率吸收限有紅移現象相符與伯斯坦-摩斯學說不同，推論可能原因為 Mn^{2+} 離子雜質在 ZnO 晶格內形成電子陷阱 (Electron Traps)，釋放了底部被侷限的電子造成能隙 E_g 減少。

由圖六顯示初鍍膜經過摻雜 Mn 之後，能隙明顯變寬，隨著摻雜 Mn 的含量增加，可以觀察到能隙有上升的趨勢，這是因為 MnO 的能隙 (塊材能隙 = 4.20 eV) 遠大於 ZnO 的能隙 (塊材能隙 = 3.37 eV)^[28]，這也證實在初鍍膜試片中，Mn 離子進入 ZnO 晶格中置換了 Zn 離子，與圖二 XRD 分析圖結果互相印證。

3.8 磁性分析

圖七顯示 Mn 含量為 0 at.% 製備的 ZnO 初鍍膜與 Mn 含量為 7.10 at.% 製備的 ZnMnO 薄膜，在 Ar+H₂ 氣氛下施以不同熱處理溫度 (400

-600°C) 持溫 30 分鐘後經 VSM 量測所得的磁滯曲線。由圖七(a) 可觀察到當 ZnO 未摻雜 Mn 時，磁滯曲線明顯呈現順磁現象。而圖七(b) 可觀察到 ZnO 摻雜 Mn 之後，在室溫下與熱處理後都具有鐵磁性質，在 Mn 含量為 7.10 at.% 下沉積之 ZnMnO 薄膜經過不同溫度的 Ar+H₂ 氣氛下熱處理，飽和磁化量由 14.2 emu/c.c. 上升至 20.6 emu/c.c.；剩餘磁化量由 1.57 emu/c.c. 上升至 2.8 emu/c.c.；矯頑磁力由 60.0 Oe 下降至 54.9 Oe。初鍍膜經過熱處理後，飽和磁化量和剩餘磁化量會隨著熱處理溫度的上升而增加，可歸因於受到空孔等缺陷減少的影響，以及熱處理溫度上升使氧空缺增加，載子濃度相對提升影響所致，可由圖一(b) 印證。而矯頑磁力卻會隨著熱處理溫度上升而下降，推測因為熱處理溫度增加，晶粒尺寸稍微增加，電阻率下降，改善結晶性造成的。隨著 Mn 濃度的增加會使得薄膜飽和磁化量的減少，這歸因於相鄰的 Mn-Mn 原子之間的距離變的較小，而造成反鐵磁互相影響的提高，這在 Sharma^[29] 和 Gopalakrishnan^[30] 的研究中，也有相同的現象發生^[31]。

4. 結論

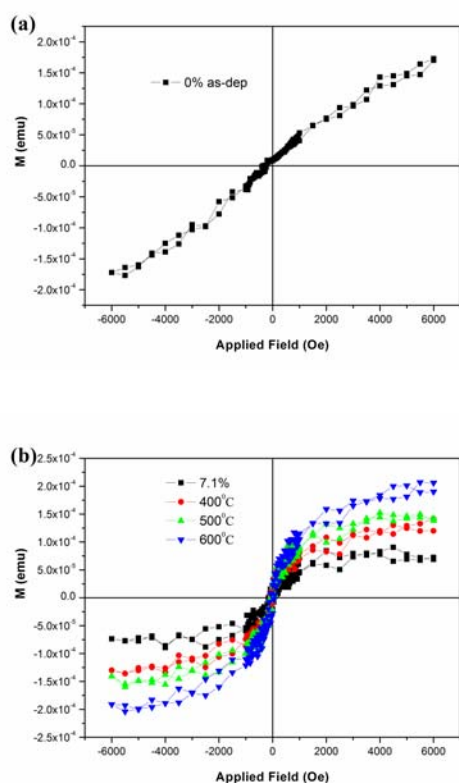
本研究成功以化學鍍浴沉積法製備摻雜 Mn 之 ZnO 薄膜，並在不同熱處理溫度對 ZnMnO 薄膜進行退火熱處理，且 ZnO 薄膜 600°C 熱處理可得到最低電阻率為 $4.29 \times 10^{-1} \Omega \text{cm}$ ，載子濃度為 $3.85 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ，電子遷移率為 $3.77 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ ，平均穿透率平均可達 74.7% 和能隙值為 3.17 eV，飽和磁化量為 20.6 emu/c.c.，剩餘磁化量為 2.8 emu/c.c.，矯頑磁力為 54.9 Oe，以期未來能應用於奈米尺寸自旋電子元件。

致謝

感謝國科會經費支持使本研究得以順利進行，國科會補助計畫編號 (NSC97-2221-E-150-001-MY3)。

參考文獻

圖七、Mn 含量 (a) 0 at.% 與 (b) 7.10 at.% 所製備之 ZnMnO 薄膜，經過 400 - 600°C 在 Ar+H₂ 環境中熱處理 30 分鐘所測得的磁滯曲線。



- [1] H.L. Hartnagel, A.L. Dawar, A.K. Jain, and C. Jagadish, *Semiconducting Transparent Thin Films*, Institute of Physics Publishing (1995).
- [2] N.W. Eman, E. Glu, C. Corla, and G.S. Liang, *IEEE Trans. Ultrason. Ferr.*, 48 (2001) 1389.
- [3] E. Dumont, B. Dugnoille, and S. Bienfait, *Thin Solid Films*, 353 (1999) 93.
- [4] C.H. Lee, and L.Y. Lin, *Appl. Surf. Sci.*, 92 (1996) 163.
- [5] S.H. Bae, S.Y. Lee, H.Y. Kim, and S. Im, *Opt. Mater.*, 17 (2001) 327.
- [6] A. Jim, and R. Sufirez, *J. Cryst. Growth*, 167 (1996) 649.
- [7] D.H. Bao, A. Kuang, and H. Gu, *Thin Solid Films*, 312 (1998) 37.
- [8] X.D. Gao, X.M. Li, and W.D. Yu, *J. Solid State Chem.*, 177 (2004) 3830.
- [9] M. Ortega-Lopez, A. Avila-Garcia, M.L. Albor-Aguilera, and V.M. Aanchez, *Mater. Res. Bull.*, 38 (2003) 1241.
- [10] T. P. Niesen and M. R. D. Guire, *Solid State Ionics*, 151 (2002) 61.
- [11] T. P. Niesen and M. R. D. Guire, *J. of Electroceramics*, 6 (2001) 169.
- [12] H. Y. Xu, S. L. Xu, X. D. Li, H. Wang and H. Yan, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 4091.
- [13] M. O. Lopez, A. A. Garcia, M. L. A. Aguilera and V. M. S. Resendiz, *Mater. Res. Bull.* 38 (2003) 1241.
- [14] K.K. Kim, N. Koguchi, Y.W. Ok, T.Y. Seong, and S.J. Park, *Appl. Phys. Lett.*, 84 (2004) 3810.
- [15] Y. J. Kim and H. J. Kim, *Mater. Lett.*, 41 (1999) 159.
- [16] T. Schuler and M. A. Aegerter, *Thin Solid Films*, 351 (1999) 125.
- [17] M. Ohring, *The Materials Science of Thin Films*, (Academic Press, San Diego, CA, 1991) 457.
- [18] W. F. Liu, *Appl. Surf. Sci.*, 253 (2007) 2999.
- [19] J. H. Ko, *Thin Solid Films*, 494 (2006) 42.
- [20] V. R. Shinde, T. P. Gujar, and C. D. Lokhande, *Mater. Chem. Phys.*, 96 (2006) 326.
- [21] D. Chiba, M. Yamanouchi, F. Matsukura and H. Ohno, *Science*, 301 (2003) 943.
- [22] W.F. Liu, G.T. Du, Y.F. Sun, J.M. Bian, Y. Cheng, T.P. Yang, Y.C. Chang, and Y.B. Xu, *Appl. Surf. Sci.*, 253 (2007) 2999.
- [23] R. Hong, J. Huang, H. He, Z. Fan, and J. Shao, *Appl. Surf. Sci.*, 242 (2005) 346.
- [24] M. J. Alam and D.C. Cameron, *Thin Solid Films*, 420 (2002) 76.
- [25] H. Ko, W.P. Tai, K.C. Kim, S.H. Kim, S.J. Suh and Y.S. Kim, *J. Cryst. Growth*, 277 (2005) 352.
- [26] C. Guillén and J. Herrero, *Vacuum*, 80 (2006) 615.
- [27] N. W. E. E. Glu, C. Corla, and G. S. L. Ian, *IEEE T. Ultrason. Ferr.*, 48 (2001) 1389.
- [28] R. Viswanatha, S. Sapra, S.S. Gupta, B. Satpati, P.V. Satyam, B.N. Dev, and D.D. Sarma, *J. Phys. Chem.*, B108 (2004) 6303.
- [29] P. Sharma, A. Gupta, F.J. Owens, A. Inoue, and K.V. Rao, *J. Magn. Magn. Mater.*, 282 (2004) 115.
- [30] N. Gopalkrishnan, J. Elanchezhiyan, K.P. Bhuvana, and T. Balasubramanian, *Scr. Mater.*, 58 (2008) 930.
- [31] S. Karamat, S. Mahmood, J.J. Lin, Z.Y. Pan, P. Lee, T.L. Tan, S.V. Springham, R.V. Ramanujan and R.S. Rawat, *Appl. Surf. Sci.*, 254 (2008) 7285.