

第三章 實驗設備與分析儀器

3-1 實驗流程

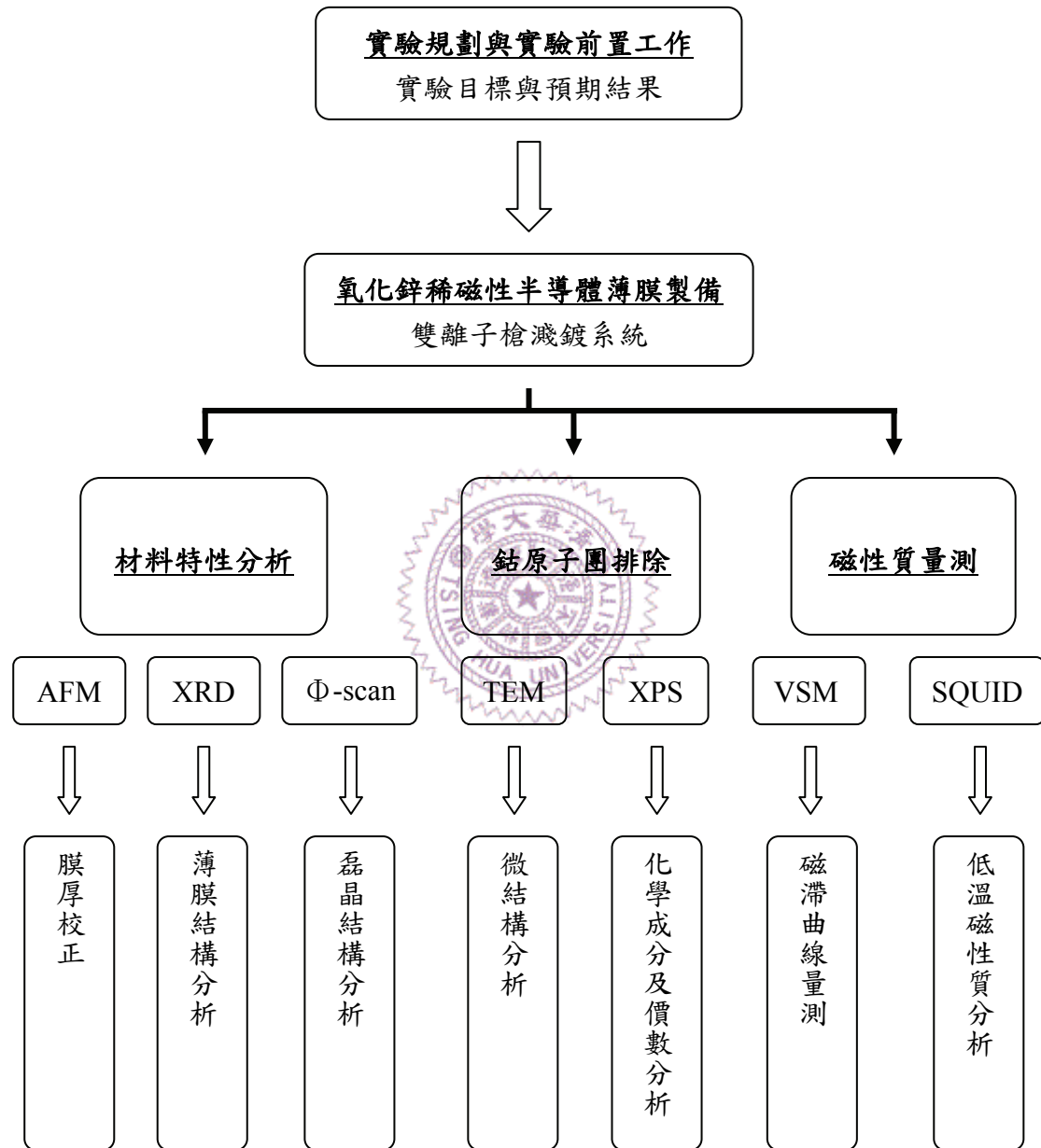


圖 3-1 實驗流程圖

3-2 雙離子槍濺鍍系統

本論文使用雙離子槍濺鍍系統製備樣品，如圖 3-2 所示，系統主要分成主腔體(main chamber)及裝料腔(loading chamber)兩個部分，主腔體中有濺鍍槍(deposition gun)以及輔助槍(assistance gun)，濺鍍槍主要負責薄膜的沈積，輔助槍則能提供 Ar、N、O 的離子源，用來改善薄膜樣品的性質。靶材座能同時裝載四個靶材(4 吋或 5 吋)進行多層膜的結構堆疊，而樣品座(sample holder)則能自轉來提高薄膜均勻度，並且能將基板加熱至 500 °C 做升溫製程，另外在樣品座前方有一個石英震盪片能對樣品厚度做即時監控。

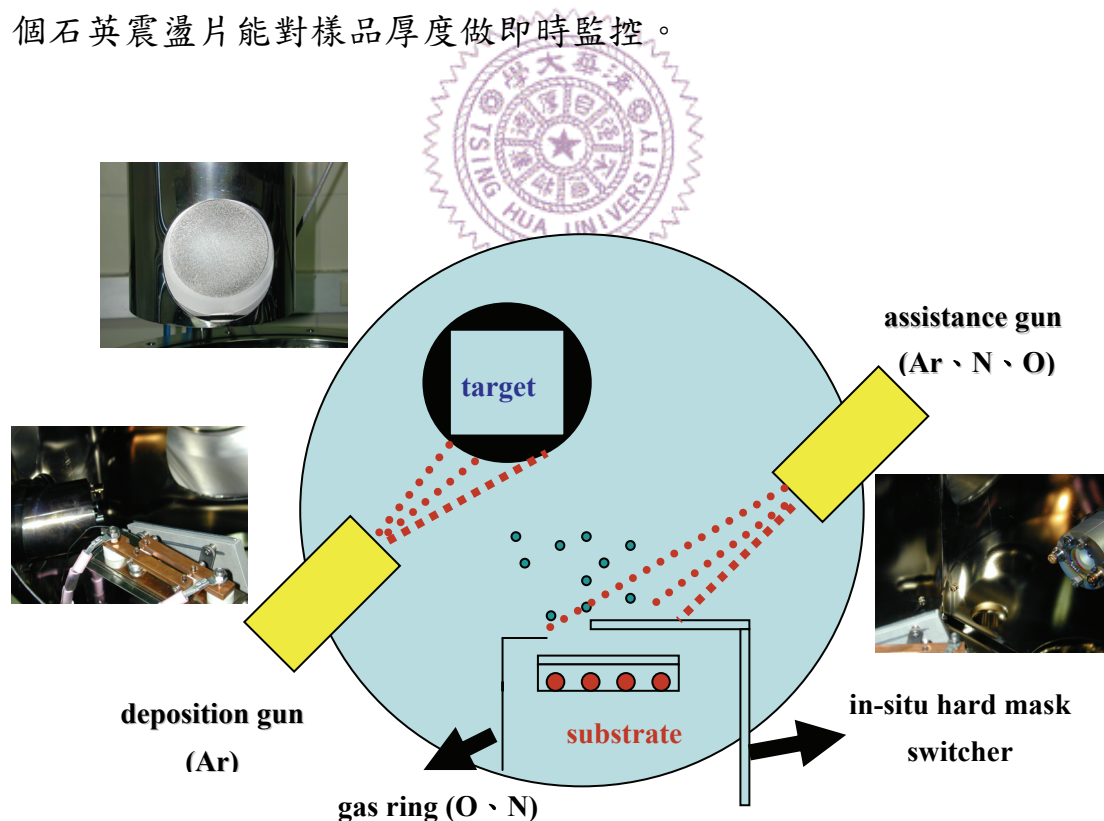


圖 3-2 雙離子槍濺鍍系統示意圖

由於離子槍激發離子入射靶材的能量比其他製程系統高，因此能有效降低製程溫度，所以本實驗力求在室溫下製備出結構優良的氧化鋅稀磁性半導體薄膜，避免高溫製程帶來的擴散問題影響氧化鋅稀磁性半導體的性質。鍍膜製備是使用反應式濺鍍的方法，如圖 3-3 所示，在純度 99.995% 的四吋純鋅靶上貼鈷片做為摻雜的來源，並在製程中通入氧氣來沈積摻雜鈷的氧化鋅稀磁性半導體薄膜，另外鈷摻雜量的控制是藉由調變鈷貼片的數目來達成。

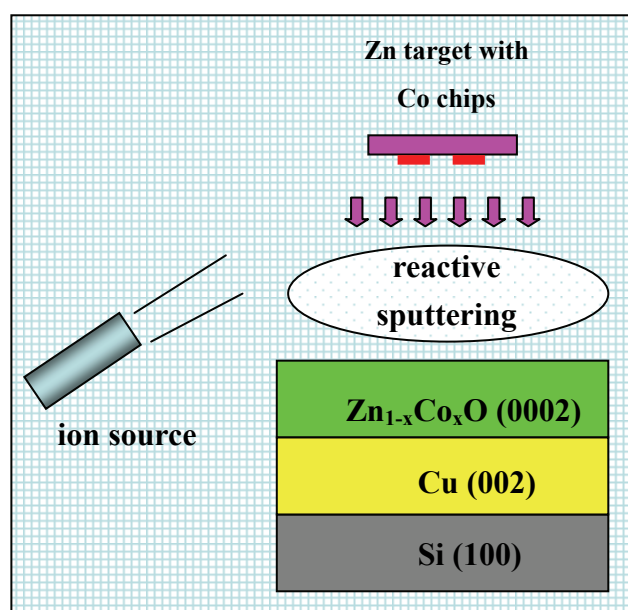


圖 3-3 反應式濺鍍製程示意圖

3-3 X 光繞射儀(X-ray Diffractometer, XRD)

利用 X 光的繞射現象對所製備出的樣品做結構分析，以單波長 X 光入射樣品表面，部分 X 光被吸收以熱能的方式散出，大部分 X 光則符合反射定律而被反射出來。在特定的散射角由於入射 X 光與材料的結晶平面符合布拉格定律(Bragg's law)： $2d \sin \theta = n\lambda$ 時會產生建設性干涉，但是要得到繞射峰除了必須符合布拉格定律的充要條件之外，還要滿足結構因子不為零的必要條件才能得到繞射峰值。

如圖 3-4 所示，掃描時，入射光源以每秒 Θ 角的速度轉動，而記數器則同步以 2Θ 的速度跟著轉動，由於不同的結晶平面有各自對應的繞射角度，所以此種掃描方式對於多晶(poly-crystalline)的樣品可以觀察到多個繞射峰值，然而對於單晶的樣品則只能觀察到同一個平面族產生的繞射峰，然而不管樣品的晶體結構為何，此種掃描方式只能得到結晶面平行於樣品表面的繞射峰。

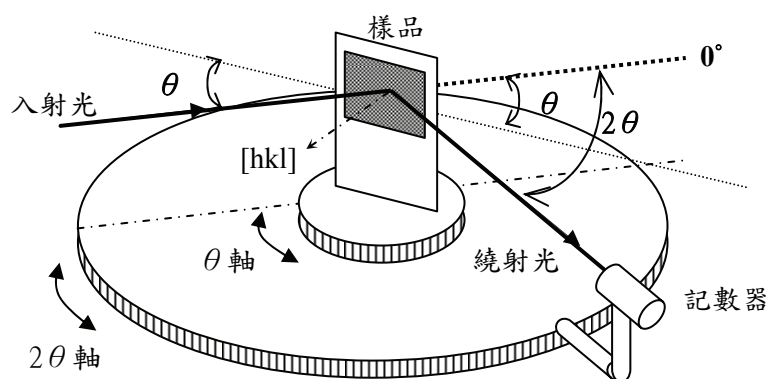


圖 3-4 $\theta/2\theta$ scan 裝置示意圖

3-4 原子力探針顯微鏡(Atomic Force Microscope, AFM)

機器的操作方法可分為三種模式:接觸式(contact mode)、輕敲式(tapping mode)以及非接觸式(non-contact mode)，而探針又可依照材料不同做各種力行為表現的表面分析，如探針表面塗覆鐵磁薄膜可做磁力影像分析、較硬的鑽石探針可做摩擦力影像分析。本實驗利用輕敲式 AFM 分析薄膜厚度做為校正鍍膜速率的依據。

AFM 的操作原理是固定在懸臂樑(cantilever)上的探針與樣品表面原子之間的交互作用力，偵測力量的變化做為訊號來源，在懸臂樑旁有一個壓電陶瓷能讓探針做三度空間的移動，並使探針得以固定高度並在樣品表面做定區域的掃描。由於樣品高度軸向上的變化會造成探針與樣品表面原子之間有不同大小的交互作用力，掃描時記錄此訊號，並經由轉換後可得樣品表面的高度影像，如圖 3-5 所示。

非接觸式 AFM 的探針不與樣品表面接觸，不損害樣品表面是其優點，然而訊號來源屬於超距力，所以解析度是三種模式中最差的。接觸式 AFM 的探針會與樣品表面接觸，破壞樣品表面是其缺點，然而直接接觸造成探針與樣品的排斥力，所以對力量及高度的變化非常敏銳，是三種模式中解析度最佳且比較容易得到原子級影像。綜合以上兩種模式的優缺點發展出輕敲式的 AFM，此模式是使探針盡量靠近樣品表面，並利用探針的振幅使探針向下振動時可接觸樣品表面。

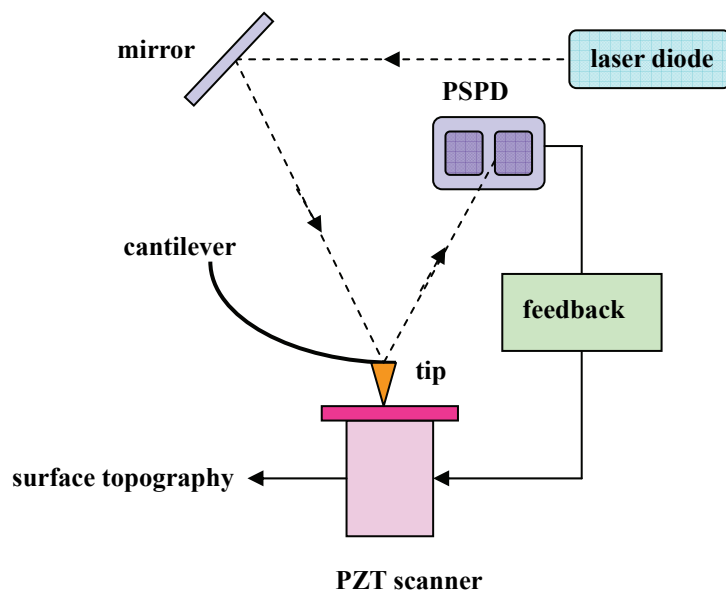


圖 3-5 原子力顯微鏡掃描示意圖



3-5 樣品振盪磁測計(Vibrating Sample Magnetometer, VSM)

VSM，如圖 3-6 所示，其量測原理是利用法拉第定律，由磁通量變化產生的感應電動勢作為偵測樣品磁化量的訊號。樣品座為石英玻璃棒，依設計不同可量測垂直膜面、水平膜面及旋轉角度的功能。樣品座上端有一個標準試片(其磁化量為已知)，而下方則黏貼待測樣品。量測時兩者以相同頻率做振動，標準試片及待測樣品因振動導致兩者分別在參考線圈(reference coils)以及測試線圈(detect coils)貢獻出磁通變化量，而兩者引起的感應電動勢差值則與待測樣品的磁化量大小成正比，因此藉由此原理可以測得待測樣品的磁化量。VSM 同時具有升降溫系統，能在 $-150^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 間做不同溫度的磁滯曲線量測，而其訊號靈敏度可達 $5 \times 10^{-5} \text{ erg/Oe}$ ，且最大磁場可加至 2 Tesla。

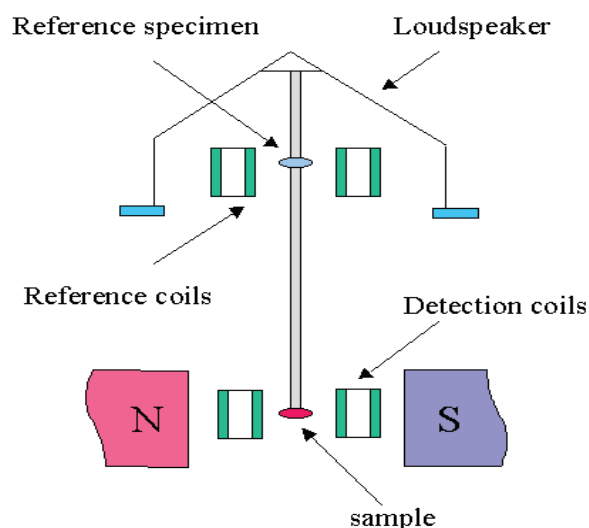


圖 3-6 樣品震盪磁測試儀示意圖

3-6 超導量子干涉儀(SQUID)

超導量子干涉儀(Superconducting Quantum Interference Device, SQUID)是利用超導量子隧道效應(也稱為約瑟芬結隧道效應)所製造出的精密電磁訊號檢測元件。當 SQUID 的超導線圈於超導態時，其對於外在磁場的改變會有相對應的電流變化產生，且具有很高的靈敏度，因此可被用來作為磁訊號的分析工具。

SQUID 分為直流(dc-SQUID，如圖 3-7)以及高頻(rf-SQUID，如圖 3-8)兩種，其原理設計都相同，是利用經過環內磁通量總合是外加磁通量 Φ_e 以及在環上流動的超導電流產生的磁通量 Φ_s 之和 $\Phi = \Phi_e + \Phi_s$ ，由於外加磁通量是非量子化的而總通量必須維持量子化的值，所以必須適當地調整超導電流來維持。

可以發現高頻式只需要一個約瑟芬結，而直流式有兩個，所以直流式排除雜訊會比高頻來的好，基本上電子電路的設計都相同，兩者的差異只在偵測元件的部分，一般 SQUID 的量測精確度可以達到 1×10^{-8} emu。

本研究使用中興大學物理系 MDL 實驗室之 SQUID 系統，如圖 3-9 所示，其型號為 Quantum Design MPMS-7，磁場強度範圍為 ± 7 Tesla，量測溫度範圍為 1.7K ~ 400K，磁訊號偵測範圍為 $5 \times 10^{-8} \sim 300$ erg/Oe。

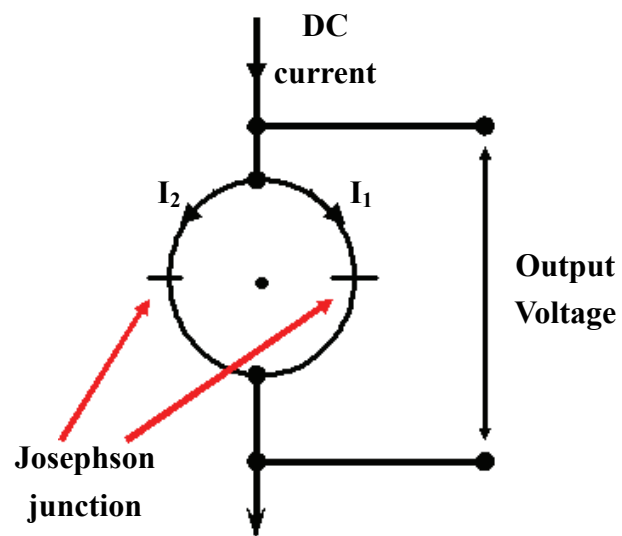


圖 3-7 直流超導量子干涉儀示意圖

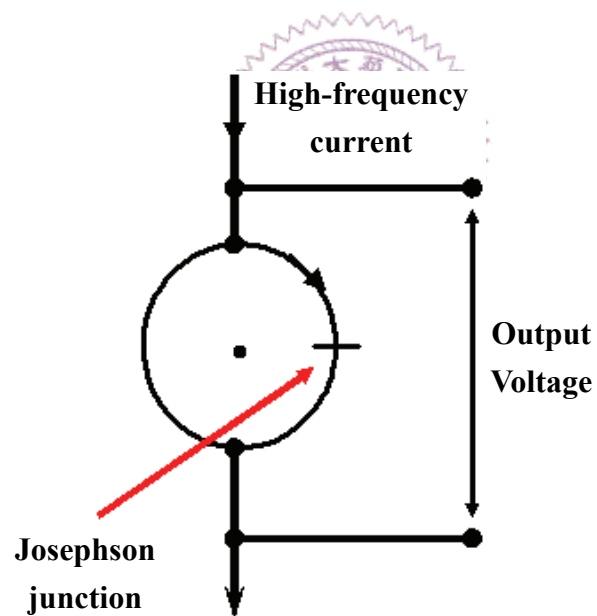


圖 3-8 高頻超導量子干涉儀示意圖



圖 3-9 MDL 實驗室之 SQUID 量測系統



3-7 掃描式光電子能譜顯微儀(Scanning Photoelectron Microscope)

利用位於同步輻射中心的 SPEM (Scanning Photoelectron Microscope) 分析技術，可以針對樣品中某特定區域的特定元素做化學成分以及價數的分析。在本論文中，討論氧化鋅稀磁性半導體的 SPEM 分析，藉由此分析結果可以得知氧化鋅稀磁性半導體中鈷的化學成分及價數，以此作為在氧化鋅稀磁性半導體中是否有金屬鈷析出的判斷依據。圖 3-10 為 SPEM 成像原理示意圖。

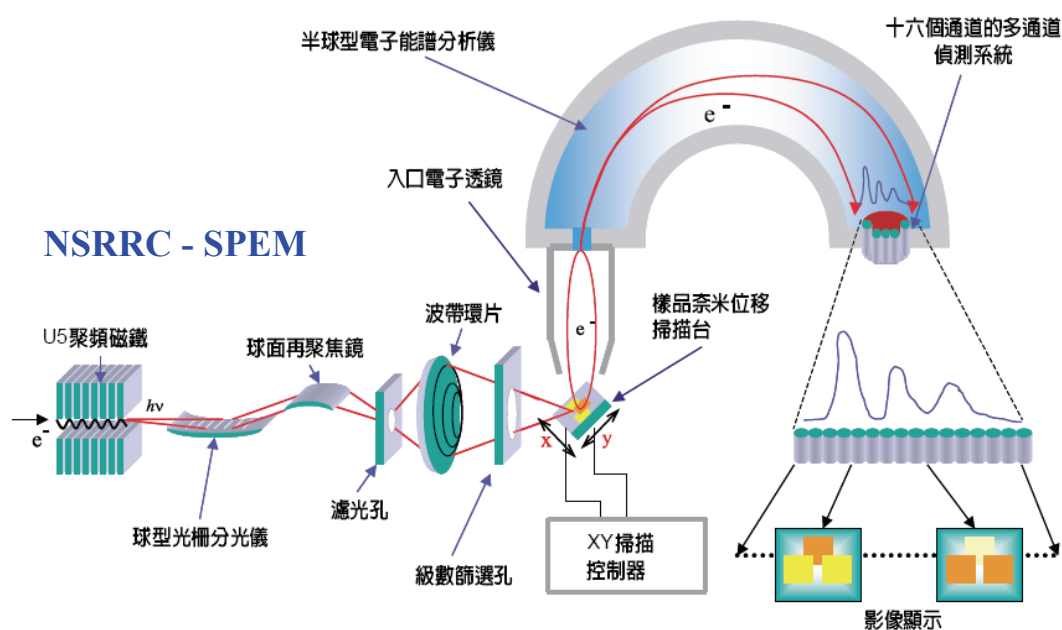


圖 3-10 掃描式光電子能譜顯微儀的成像原理

3-8 穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscope, TEM)

穿透式電子顯微鏡的基本構造如圖 3-11 所示，其中包括以下部分：

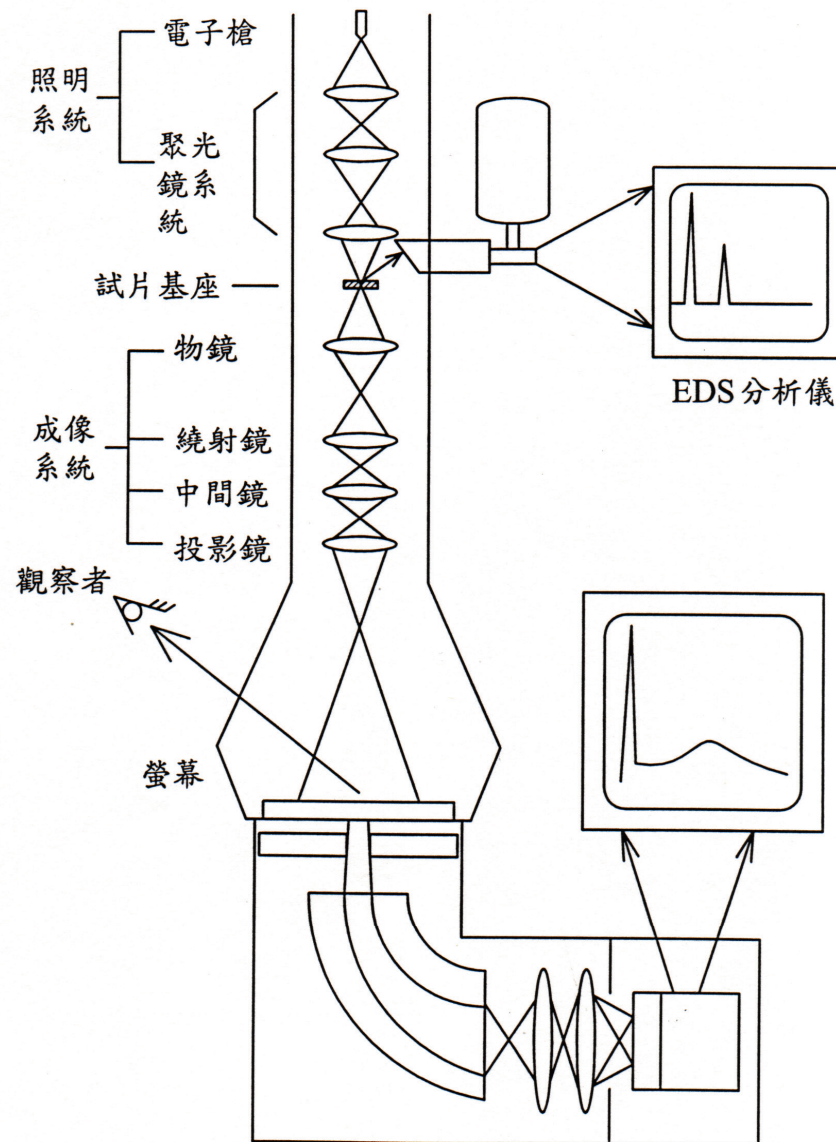


圖 3-11 穿透式電子顯微鏡示意圖

(1) 照明系統(illumination system)：

主要包括電子槍及聚光鏡系統(condenser lens system)，電子槍是產生電子的來源，所以其決定了 TEM 的解析能力以及整體性能。電子槍主要分為兩種：熱游離式(thermionic emission)以及場發射式(field emission)。熱游離式電子槍是利用加熱的方式，使電子克服功函數而脫離固體表面，因此產生電子。場發射電子槍則是利用施加電場的方式，使電子以穿隧效應方式直接脫離固體表面而產生電子。

(2) 試片基座(sample holder)

讓試片能經由試片座進到電子束路徑之裝置，並能精確控制試片之三軸向位移與兩軸傾轉角度。

(3) 成像系統(image system)：

包括物鏡及多個投影鏡，物鏡負責將與樣品作用後的電子束聚焦於物鏡的後焦聚面(back focal plane)形成繞射圖形(diffraction pattern)，而在成像平面(image plane)產生高倍率的影像。投影鏡主要在於決定放大倍率及選擇呈現在螢幕的是繞射圖形或是影像，最後再放大至觀察的螢幕。