

112學年度  
第1學期  
東海大學應用物理學系

# 學生專題研究 提案報告



## 目錄

0~0.5 micron 奈米鑽石的特性研究.....	1
(日)物理三 S10210004 謝昇佑 / 指導教授：林宗欣	
利用液相雷射剝鍍法於紫外線波段製作稀土合金奈米微粒.....	7
(日)物理三 S10210005 游苡仟 / 指導教授：王昌仁	
Supervised Machine Learning the Classical Spin Models.....	14
(日)物理三 S10210006 趙 淨 / 指導教授：吳桂光	
BaTiO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> 複合濺鍍膜結構與電行為之研究.....	19
Structure and electric behaviors of sputtered BaTiO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> films	
(日)物理三 S10210008 林憲誠 / 指導教授：王昌仁、張晃暉	
Improvement of Photovoltaic Conversion Efficiencies of Dye-sensitized Solar Cells using TiO <sub>2</sub> Grid Structures and Scattering Layers.....	29
(日)物理三 S10210011 容婷妤 / 指導教授：黃家逸	
Bi <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> FeO <sub>3</sub> 薄膜結構演變、電性和磁性之研究	
Structural evolution, electrical and magnetic properties of Bi <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> FeO <sub>3</sub> polycrystalline films.....	35
(日)物理三 S10210013 項諶苙 / 指導教授：王昌仁、張晃暉	
自動標記大腦影像區域演算法.....	44
(日)物理三 S10210019 陳蒨筠 / 指導教授：施奇廷	
相位與灰階值關係 Phase shift vs gray level.....	49
(日)物理三 S10210021 劉子菲 / 指導教授：林宗欣	
微波對螢光奈米鑽石的影响.....	56
(日)物理三 S10210022 魏翊倫 / 指導教授：林宗欣	
0~1 micron 奈米鑽石的物理特性.....	61
(日)物理三 S10210023 蔡宇皓 / 指導教授：林宗欣	

平帶系統的新奇物理現象.....	66
(日)物理三 S10210026 羅岳德 / 指導教授：楊明峯	
Bell-type 不等式的原理與 IBMQ 操作.....	72
(日)物理三 S10210027 廖駿道 / 指導教授：黃靜瑜	
Use distribution of Hamming distances to determine the phase transitions of the clock model and Generalized xy model. ....	78
(日)物理三 S10210028 李宗翰 / 指導教授：吳桂光	
矽奈米線紙之奈米線/奈米線介面於場效電晶體之電性研究.....	84
(日)物理三 S10210034 王耀群 / 指導教授：蕭錫鍊	
To transform classical data to quantum data worked on quantum computer....	90
(日)物理三 S10210035 陳沛芸 / 指導教授：黃靜瑜	
Applicability and Implementation of Self-Supervised Ensemble Learning in Phase Transition Classification.....	98
(日)物理三 S10210036 李 彧 / 指導教授：吳桂光	
透過微影製程提高 TiN/HfO <sub>2</sub> /Pt RRAM 的阻變性能.....	103
(日)物理三 S10210040 許祥倫 / 指導教授：黃家逸	
奈米鑽石的螢光特性.....	110
(日)物理三 S10210041 何冠邑 / 指導教授：林宗欣	
奈米線薄膜電晶體之光感測器電性研究.....	115
(日)物理三 S10210042 黃文彥 / 指導教授：蕭錫鍊	
利用機器學習預測咖啡品質.....	124
(日)物理三 S10210043 邱振銓 / 指導教授：吳桂光	
具有高深結構比例的電阻式記憶體研究.....	126
Resistive Memory Devices with High-aspect-ratio Structures	
(日)物理三 S10210044 陳昱汎 / 指導教授：黃家逸	

FeMn/NiFe 薄膜交換偏壓增強之研究 Enhancement of exchange bias in FeMn/NiFe thin films with NiFeCr underlayer. ....	134
(日)物理三 S10210046 江哲熙 / 指導教授：王昌仁、張晁暉	
三維導線.....	143
(日)物理三 S10210047 李怡君 / 指導教授：黃家逸	
無觸媒之層狀磷化矽薄膜合成與其特性研究 Catalyst-Free Growth and Characterizations of Layered Silicon Phosphide Thin Films.....	148
(日)物理三 S10210048 黃柏瑋 / 指導教授：蕭錫鍊	
利用電子束製作閃耀光柵.....	158
(日)物理三 S10210049 朱芷彤 / 指導教授：黃家逸	
IBM 量子電腦上的量子穿隧效應的模擬.....	162
(日)物理三 S10210050 蔡東鴻 / 指導教授：黃靜瑜	
使用量子特性測量 Mermin-Peres 魔方遊戲勝率之研究.....	166
(日)物理三 S10210054 羅鵬菖 / 指導教授：黃靜瑜	
無觸媒電漿輔助六方氮化硼原子層薄膜合成之研究.....	173
(日)物理三 S10210055 趙昌嗣 / 指導教授：蕭錫鍊	
在結晶 SiC 薄膜中鑲嵌矽量子點的發光特性研究.....	181
(日)物理三 S10210058 林子庭 / 指導教授：蕭錫鍊	

## 0~0.5 micron 奈米鑽石的特性研究

作者:謝昇佑(S10210004)

指導老師:林宗欣

\*Email: s10210004@thu.edu.tw

### 摘要

本次實驗是對奈米鑽石進行光譜測量，需要利用三種不同波長的雷射光激發照射 0~0.5micron 的奈米鑽石讓螢光分子產生非常穩定的螢光，所接收到的螢光會傳到電腦就可以觀察到螢光光譜圖，我們就可以進行量測和分析觀察不同雷射光照射下的螢光光譜圖比較其特性的不同，本次實驗使用不同波長的雷射光分別是 532nm、430nm、350nm 三種雷射光去激發 0~0.5micron 的奈米鑽石樣本，觀測與比較其不同的地方。

### 研究計畫內容

#### (一) 研究動機與研究問題

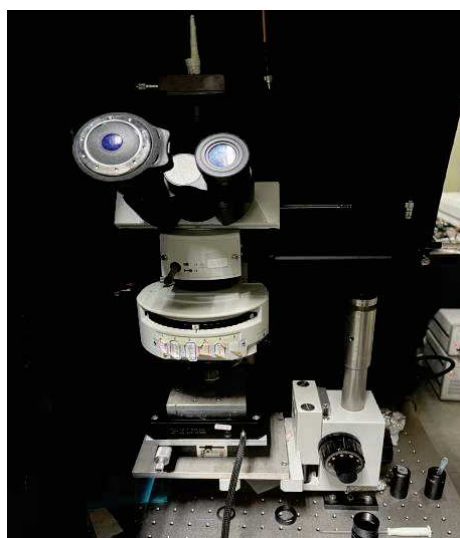
我的研究動機是因為我想去了解0~0.5micron的奈米鑽石由不同雷射光激發下產生的螢光，所測得的光譜圖會有什麼不同的特性，奈米鑽石是適合運用在生物醫學這方面，若能在奈米鑽石的表面進行適當的功能化，奈米鑽石將可以進入到生物體內的特定器官標定，並顯示該處複雜的生化活動，此外奈米鑽石具有高穩定且低飽和激發強度的特性，它可與激發性放射損耗顯微術相結合，提升顯微影像之解析度，提供突破光學繞射極限的影像[3]，奈米鑽石因為晶體結構上內含「氮-空缺」缺陷，我再利用雷射光照射下會發出螢光，它的表面可透過物理或化學方法，連結不同的生物或藥物分子，因此可以做為生物標定及藥物傳遞的工具，也是被認為在生物醫學應用上有無限可能的一種奈米粒子，奈米鑽石的主要的成分是以 $sp^3$ 形式鍵結的碳原子及約100 ppm的氮原子因為結構有利用高能量的電子束轟擊讓結構中產生空缺，再進行高溫加熱，促使空缺移動到參雜的氮原子旁，形成「氮-空缺顏色中心」，當含有NV的奈米鑽石受到雷射光照射時，會發出不同波長的光，這些螢光非常穩定，不會有光漂白和光閃爍的現象，所接收到的螢光就會傳到電腦就可以觀察到螢光光譜圖，進行觀察與分析。

## (二) 文獻回顧與探討

奈米科技被譽為二十一世紀最重要的前瞻技術之一，它是否能如X射線繞射、磁共振成像與質譜等技術於生命科學領域中作出重大的貢獻，一直是學界所關心的議題及努力的目標。在眾多的奈米材料中，奈米鑽石鮮少受到注意，原因包括製備困難、非導體、光學特徵不明顯等。但奈米鑽石有著優異的生物相容性，又能發出多彩的螢光，與其他奈米碳材(nanocarbon)截然不同。有鑑於此材料的發展潛力，本人過去多年來致力於螢光奈米鑽石的開發及其在生物醫學方面的應用。這是一項跨領域的研究，結合化學家、物理學家、生物學家及材料學家的專長，通力合作才能獲得顯著的成果[1]。

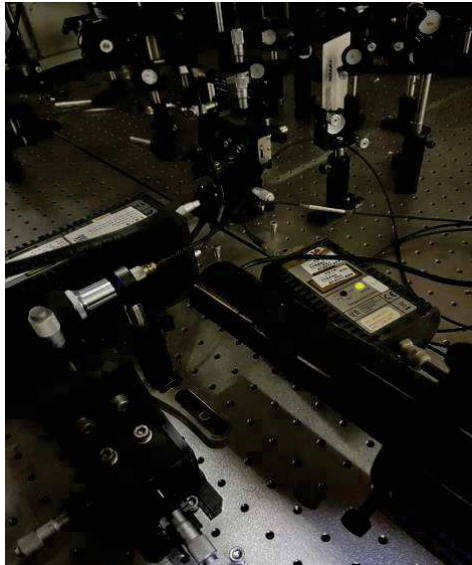
## (三) 研究方法及步驟

本次實驗所使用的樣品大小是0~0.5micron的鑽石粉末，我使用少許的鑽石粉末加入1cc的蒸餾水進行混和，之後使用滴管吸取混和溶液放置在載玻片上再拿蓋玻片蓋起來，最後放入到防潮箱裡面樣本就製作完成了，乾燥的樣本只會留下鑽石粉末結晶，把它放置在共軛聚焦顯微鏡底下，使用不同波長的雷射光去激發，同時要使用電腦軟體看光強度的變化確認再最高值才可以使用另外一台電腦軟體測量光譜，再測量時要先去測量背景值並扣除，才可以得出正確的光譜圖。



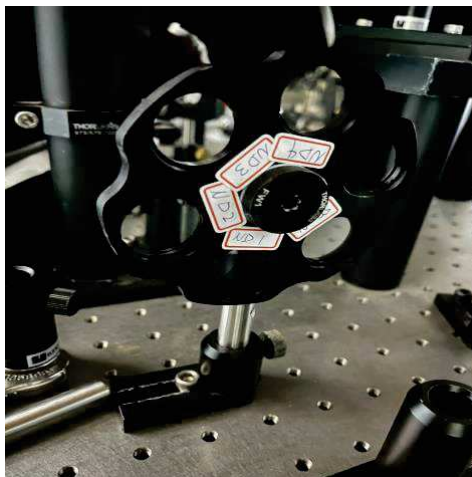
圖(一):共軛聚焦顯微鏡

我目前是利用共軛聚焦顯微鏡和不同波長的雷射光去激發奈米鑽石，並利用測量儀量測光譜來尋找「氮-空缺」缺陷。



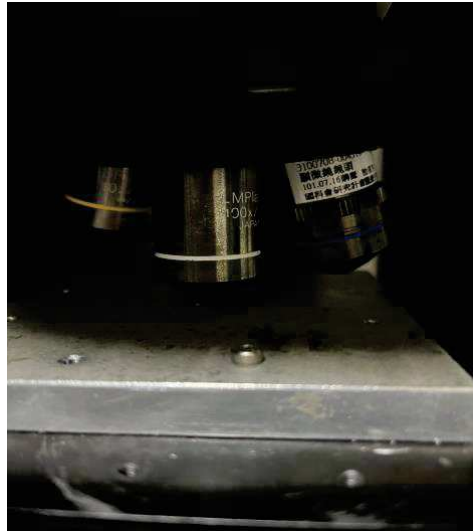
圖(二):不同波長的雷射

我目前只使用532nm和430nm波長的雷射光去做激發之後會再去使用350nm波長的雷射光進行激發來得到不同奈米鑽石的光譜圖。



圖(三):ND Filter

我目前量測都使用ND1的衰減片目的是怕雷射光太強激發過多造成儀器損壞，ND1代表是光強度減少10倍，ND2是光強度減少100倍，ND3是光強度減少1000倍。



圖(四):物鏡

我目前使用的物鏡倍率為100倍進行量測。



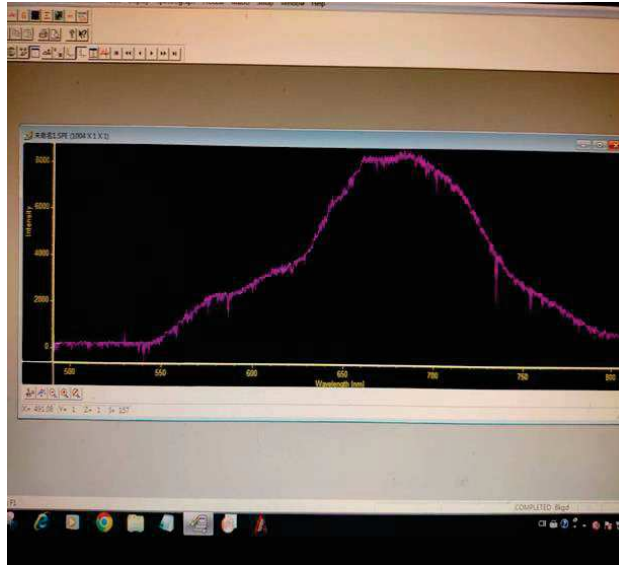
圖(五):濾光片

我目前所使用的濾片是2號濾光片和4號濾光片，2號濾光片可以將532nm的雷射進行過濾，4號濾光片可將430nm的雷射進行過濾。

#### (四) 預期結果

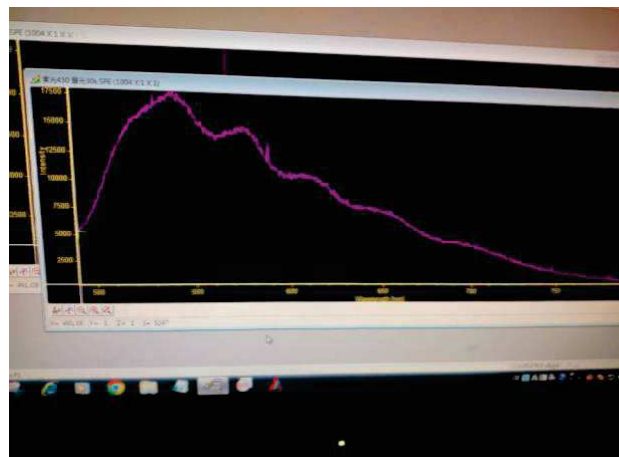
532nm波長的雷射光





這是我用532nm波長的雷射光激發下測得的光譜圖，與理論值相符。

430nm波長的雷射光



這是我用430nm波長的雷射光激發下測得的光譜圖，與理論值不符，可能是沒有打到「氮-空穴」缺陷，只打到玻片光，我之後會找出原因並進行修正然後得到正確的光譜圖。

350nm波長的雷射光

我目前還沒有使用350nm波長的雷射光進行實驗。

#### (五) 參考文獻

[1]<https://www.nstc.gov.tw/nstc/attachments/ab5c6023-387e-4a6d-9c57-c8a31b0f3448>

[2]<https://trh.gase.most.ntnu.edu.tw/tw/article/content/129>

[3]<https://www.tiri.narl.org.tw/Files/Doc/Publication/InstTdy/171/0171>

0090.pdf

# 利用液相雷射剝鍍法於紫外線波段製作稀土合金奈米微粒

游苡仟(S10210005)

指導教授：王昌仁教授

\*Email: [S10210005@thu.edu.tw](mailto:S10210005@thu.edu.tw)

## 摘要

本次研究主要是利用紫外光(波長 355 nm)雷射為光源利用液相雷射剝鍍製作稀土合金奈米微粒。當物質縮小到奈米尺度時，它的物理特性常會有明顯的改變，在稀土合金中也是如此。比較特別的是由本實驗室以前的研究中發現有數個 Ce 合金( $CeAl_{12}$ ,  $CeAl_4$ ,  $Ce_3Pt_4$  等等)，隨著樣品尺寸的減小時會有合金中 Ce 價數從  $Ce^{3+}$ (具磁矩)轉變為  $Ce^{4+}$ (不具磁矩)，而相應地可以同時觀察到隨樣品的尺寸變小而有磁相變點消失以及 Kondo 效應增強等現象[1-8]。之前利用雷射剝鍍法雖然可在氣相環境成功製作合金奈米微粒但卻不易製作出粒徑分布均勻但不同粒徑尺寸的一系列樣品。因此，本實驗室開發液相雷射剝鍍法，同樣可以製作奈米微粒的製程，但由經驗發現當使用較常見的 1064 nm 紅外雷射製作樣品時剝鍍效果不佳而使產量偏少不易生成微粒，其可能原因是一般金屬對紅外線具較高反射率的緣故使得讓能無法充分蒸鍍樣品。本計畫準備使用 355nm 雷射光源來製作樣品，因為對金屬材料在紫外線波段的反射率較低，而且光子能量較高較有機會直接打破原子鍵結，因此有機會提高奈米樣品的產率並希望藉此能製造出相對平均粒徑較大且粒徑分布均勻的樣品座位後續的物性研究。

## 研究計畫內容

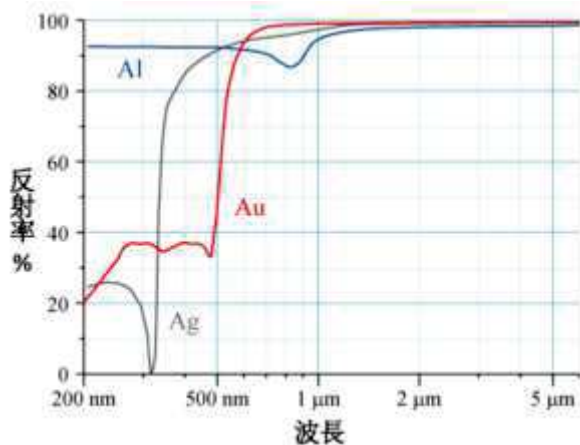
### (一) 研究動機與研究問題

在過去的研究中，金屬微粒常集中於純元素的製造與探討，近年來雖然技術有所發展，但奈米級合金的研究相較於化合物微粒的研究仍然是相對較少，特別是稀土金屬與其合金的奈米微粒。這主要是因為(1)傳統上合金奈米微粒常利用氣相蒸鍍法或濺鍍法來做，但因為不易維持製程中蒸氣的成分分配比與穩定度因此常不易得到預期成分比例的奈米樣品。(2)合金的奈米微粒因為高比表面積的關係通常容易氧化，而稀土類合金此狀況又特別明顯。因此稀土合金奈米微粒除製作不易外，因其易於氧化而保存不易使得對其物性的研究又更困難。

根據以前的實驗[1,7,8,9]，利用脈衝雷射蒸鍍法能製造出無氧化、成分準確的稀土合金奈米微粒。然而，實驗結果也發現儘管氣相雷射剝鍍法可製造成成分準確的奈米材料，但產生的樣品很單一尺寸單一，宗使改變許多的製程條件仍無法製造出一系列不同尺寸的樣品。因此尋求創新的方法，以製造出粒徑可控且平均粒徑分布極窄的高品質奈米微粒，是進行更有效的分析和研究稀土奈米合金微粒基本物理性質的重要關鍵。

使用的傳統氣相雷射方法雖然能製造出相對均勻的微粒，但在粒徑分布的均一性上還有提升空間。在氣象法製作奈米微粒的過程中，改變氣體壓力、氣體種類、基板與把材距離和蒸氣濃度等等製成條件對奈米粒子的形成有顯著影響。通常較高的氣體壓力會使蒸氣在到達基板前凝固，這可能導致粒徑變小，因為氣體分子快速冷卻。然而，高壓力也可能促使粒子碰撞更頻繁，從而形成

較大的粒子。不同材料對製程壓力的反應不同，結果可能導致粒徑變大或變小。至於氣體種類，像是氬氣由於分子量小，能更有效地轉移能量使得靶材蒸氣較快冷卻。而蒸氣濃度高有助於形成較大的微粒，蒸氣濃度則取決於從靶材釋放的蒸氣速度，蒸氣越濃，形成的粒子特性也可能有所不同。在氣相雷射法中雖然改變製程參數但樣品平均尺寸多是小於十奈米無法得到平均粒徑較大的樣品[9]。因此我們轉向液相雷射技術利用相異的製程環境[10]希望可以做出粒徑尺寸較大的樣品。不過實驗經驗顯示使用液相雷射剝鍍法可以發現其樣品產率不高甚至無法獲得足夠量的奈米樣品，推估主要可能是源於一般金屬對可見光至紅外波段有很高的反射率(見圖一)。而我們原本是使用 1064nm 紅外光源因而使得在製作顏色閃亮的樣品(例如銀)微粒時產量極低。因此本計畫除了使用原本的 1064nm 雷射外將另外使用 355nm 的紫外雷射來提高製作合金微粒的成功率與產量。



圖一.幾種金屬反射率對波長關係.取自維基百科;由 Image-Metal-reflectance.png: Bob Mellish.derivative work: Ben.MQ (talk) - Image-Metal-reflectance.png, CC BY-SA 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=15539927>

改使用紫外雷射的可能優點為：

1. 金屬對於紫外線的反射率較低使得把才能較有效吸收雷射的能量,於液相雷射剝鍍法中有機會增加產率
2. 紫外線除了提供熱效應以蒸發把材外，還因其能量高有可能藉破壞把材和金中原子建結形成剝鍍過程，增加產率
3. 紫外雷射的特性與紅外雷射不同的也有機會製作出與使用紅外雷射製作時不同尺寸的微粒

在此計畫中我們也計畫透過在製程時外加磁場來提高靶材蒸氣的碰撞頻率，進而更準確地控制粒徑大小與製作不同粒徑尺寸的微粒。磁場的作用預期是可以調控蒸氣中帶電粒子的運動。磁場可以改變粒子的軌跡和速度，這對於提升粒子之間的碰撞頻率和調整爭氣的能​​量分佈至關重要。透過調整磁場強度，可以影響粒子的聚集和分散，從而對粒子的大小、形狀及其結晶性產生影響。增強磁場有助於提高粒子之間的相互作用，進而可以改善奈米材料的質​​量和均勻性，對於提升剝鍍過程中奈米粒子的製造效率和質量具有重要意義。

## (二) 文獻回顧與探討

塊才'的Ce合金樣品中Ce多以具磁矩的Ce<sup>3+</sup>形式存在,而過去的研究[1~5]發

現，在奈米化過程中，Ce合金系統（如CeAl<sub>2</sub>、CeAl<sub>3</sub>、CePt<sub>2+x</sub>等）經常出現Ce從Ce<sup>3+</sup>轉變為Ce<sup>4+</sup>的現象[1-9]。這種尺寸導致的價數變化是一個獨特的現象，但其機制尚不完全清楚。目前由於發表的論文中樣品數量有限且粒徑差異不明顯，難以判斷價數變化的主要發生部位，所以此現象主要由表面效應或體積效應引起尚不明瞭。而類似現象在Ce合金以外的其他稀土合金奈米微粒中也有觀察到，顯示這可能是稀土合金中的一個普遍現象[10-14]，值得深入研究。在之前的研究[6]中，已成功利用雷射真空蒸鍍法製作出平均粒徑約3 nm的CeAuAl<sub>3</sub>微粒。但無法製作出其他尺寸的奈米微粒，而限制了進一步的分析研究。在參考其他奈米微粒製程的論文後，液相雷射剝鍍法可能為一適宜的製程[10]，因其能製作出避免成分分離的高品質微粒。

Ce合金中RKKY與Kondo效應的競爭關係也是個有趣的問題。傳統研究方法包括原子置換，如用非磁性La取代Ce，調節Ce原子間距離或使用高壓改變原子間距離。現在，奈米化樣品提供了一種“非傳統”的方法來研究這些競爭關係，透過製備不同尺寸的微粒樣品，可以更深入地理解表面效應、體積效應及無序性對物性的影響。

目前稀土合金奈米微粒的製作方法，許多研究團隊主要使用球磨法[11,12]，少數使用氣相蒸鍍法[3,4]。球磨法的優點是產量多、設備相對簡單，但缺點是容易引入雜質，且粒徑分布不均勻。而真空蒸鍍法產量雖少，但粒徑均勻，不易混入雜質，可以製作出品質更好的樣品。然而，真空蒸鍍法在製作合金樣品時可能因為把材蒸氣比例控制不良而出現相分離，導致微粒成分改變。目前，我們的實驗室使用的雷射氣相蒸鍍法已能解決樣品相分離的問題，但通常只能製作出單一尺寸的樣品。因此，計畫利用液相雷射剝鍍法製作不同尺寸的樣品（1~50nm範圍），希望透過量測不同尺寸樣品中Ce<sup>3+</sup>濃度與尺寸的關係，初步判定價數變化主要是發生在微粒表面還是整個微粒中。

### (三) 研究方法及步驟

目前我們在製作稀土合金微粒的研究有幾個目標需要達成：(1)需要精準控制樣品的組成成分、避免樣品氧化以及能製作不同粒徑的一系列樣品。本實驗室已經能製作出穩定的稀土金屬合金微粒。雖然根據資料顯示[9]在氣相蒸鍍法中可以利用製成壓力來調整微粒大小。但在實際操作中，過低的壓力會導致容易形成薄膜，而過高的壓力則可能造成相分離和雜相的產生。在可形成微粒的壓力範圍內，即使改變壓力，所產生的微粒尺寸也沒太大變化（約3nm）。這使得雖然我們觀察到微粒樣品中Ce的價數變化，但卻難以利用不同尺寸的樣品來進一步驗證尺寸對物性的影響。如果能製作出四種或更多尺寸顯著不同的均勻樣品，我們便能更清楚地了解價數變化的來源與本質，這些變化是與樣品粒徑的平方（表面效應）相關，還是與粒徑的三次方（體積效應）相關。這甚至可能幫助我們探索這類現象是否存在“臨界尺寸”。因此，製作不同尺寸的稀土合金微粒成為本計畫的主要目標。擁有不同尺寸的微粒後，我們便可以進一步測量其物理性質，探究其與尺寸的關聯。

為了實現製作不同粒徑尺寸的目標，本研究預計採用液相雷射剝鍍法。這種方法是將雷射脈衝照射到放置於工作液中的靶材上。由於其瞬間極高熱功率，能夠局部蒸發各類靶材，因為這個過程估計在微渺級的尺度而使得蒸出的物質成分幾乎與靶材相同而克服傳統鎢周熱蒸鍍的缺點。同時，由於蒸出的物質會在液體中迅速冷卻，因此可以高效地將蒸氣凝結成與靶材成分一致的微粒。其優勢

如下:

1. 利用雷射做為剝鍍工具，能夠保持與氣相雷射剝鍍法類似的優點，特別是在維持微粒樣品和靶材成分一致性方面。而在液相法中產生的蒸氣，在一個較有限的範圍內迅速形成微粒，這應該能顯著減少相分離現象的發生。

2. 粒徑分布更均勻：由於蒸氣在一個相對有限的範圍內快速轉變為微粒，這對於生成尺寸均一的微粒是有幫助的。

3. 防止氧化：儘管氣相蒸鍍法能製造出高品質的微粒，但在開啟真空腔時，氧氣的進入可能導致樣品快速氧化而無法進行後續量測。而稀土類奈米合金更易於氧化，表面效應更會加快氧化速度，因此如何防止樣品氧化是製作稀土合金微粒的一大挑戰。解決方案包括在高真空環境中製作並測量物性[14]，或在其表面覆蓋不易氧化的物質（如2006年論文[14]所示， $DyAl_2$ 被 $Al_2O_3$ 包覆）。前者通常意味著要設計昂貴的真空設備和使用複雜的量測技巧，而後者則利用核-殼(core-shell)結構，用金屬核和氧化物或碳外殼來抵抗氧化則對於後續了解樣品的物性本質不理想。這些方法成本高昂，過程複雜，而且氧化形成的殼層結構難以控制，在量測物性時可能帶來其他不確定因素。而液相雷射剝鍍法則通過選擇適當的液體（例如丙酮,酒精,矽油），可以有較低的成本和更簡單的操作，創造類似高真空的條件，避免製作過程中的氧化。這為量測物性時選擇合適的包覆方法提供了靈活性，從而避免可能的氧化問題。例如，在量測光譜時，可以讓樣品保持在工作液中；進行乾式量測（如TEM觀察或SQUID量測）時，則可以將樣品包覆在棉膠中進行。

4. 通過調節參數生產一系列不同尺寸的高品質樣品：這種方法與氣相雷射蒸鍍法所需改變的參數不同，通過調整不同參數，有可能製作出多種尺寸的樣品。目前，可調節的製程參數包括：

(1) 調整雷射功率: 藉由改變靶材單位面積所接受的能量密度(聚焦程度)可直接影響著被蒸發(剝離)物質的量，進而改變生成的樣品粒徑大小。例如，文獻“Production of Palladium Nanoparticles by Pulsed Laser Ablation in Water and Their Characterization”[16]中指出，透過調整雷射功率可以有效改變Pd奈米微粒的尺寸。這可以通過直接調節雷射功率或改變雷射的聚焦狀態來實現，如下圖：

(2) 外加電(磁)場: 文獻“Laser ablation of titanium in liquid in external electric field”[17]提出，在製作過程中施加外部電場可以改變Sn奈米微粒的尺寸分布。因此，本研究將也考慮利用這一方法製作奈米微粒，並探索是否使用磁場能達到類似的效果。

(3) 改變工作液體的種類: 不同液體的密度、熱容、導熱性、黏滯性和沸點等特性對奈米微粒的形成尺寸有顯著影響。同時，在本研究中，液體還具有防止微粒氧化的作用。考慮到後續需要從液體中提取樣品進行物性研究，我們計劃使用酒精、丙酮、正己烷和矽油等不同工作液，來探究在不同液體環境中是否能製作出不同尺寸的樣品。

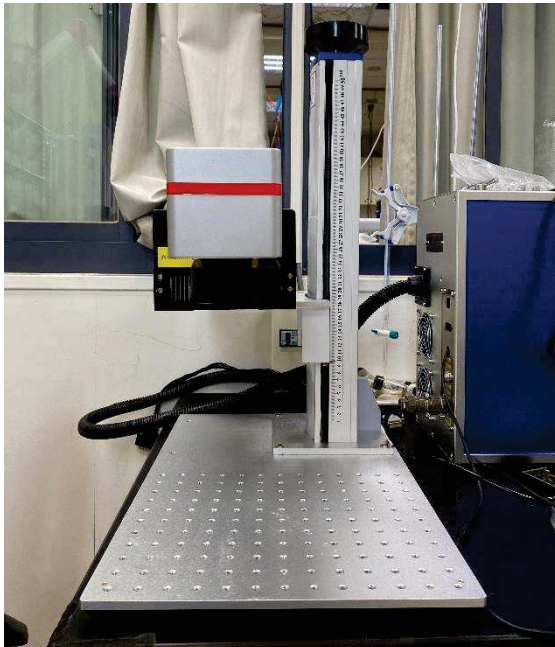
我們將依下列步驟來進行研究:

1. 運用電弧爐來製作所需稀土合金靶材。用於雷射蒸鍍,約你製作 $r/4m$ , 一公分的靶才即可。目前以 $CeAl_2$ ,  $CePt_{2+x}$ 與 $CeAuAl_3$ 為主要目標。

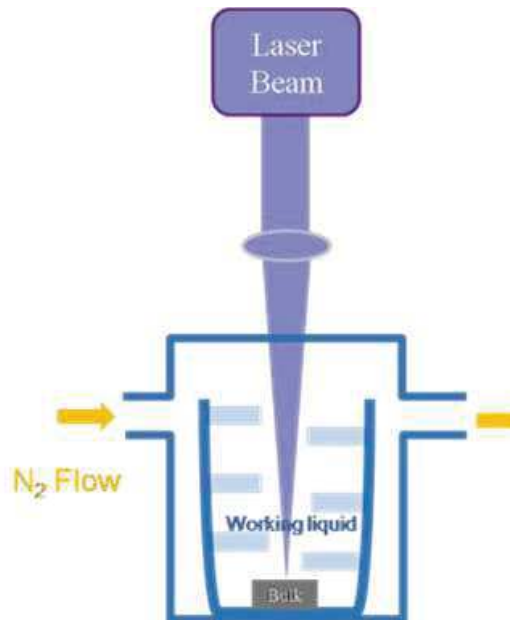
2. 組裝合式工作腔：我們選用了市售的雷射雕刻機（參見圖一）作為光源。目前我們有雷射波長為1064nm 與 355 nm兩種雷射其平均輸出功率分別為20W與5W，脈沖寬度為200 ns 與 13ns，重覆頻率範圍1 kHz至30kHz，前者最大單次雷射能量大約20mJ後者約為0.5mJ。前者'預估瞬間功率約0.1 MW後者約為10kW。這樣的瞬時功率下，大多數合金應能被蒸發剝離。但由於需要在液體中產生微粒，

考慮到可能會用到易燃的有機溶劑，因此我們已搭建好一個簡易腔體，具備抽真空功能，並能夠注入氣體（如圖三），以確保製程環境的可控性。這同時有助於需要施加額外的電場或磁場的配置。

- 3.將靶材進行研磨清洗後，安裝於工作腔內。
- 4.設定製程所需參數，並有系統地調整上述提到的製程參數以製作樣品。
- 5.為了後續的量測需求，妥善保存製作出的樣品。將其蜜蜂於液體中或使用棉膠包覆。
- 6.使用X光繞射儀來確認樣品的結構並評估其尺寸。
- 7.進行TEM觀察以檢視樣品的尺寸與型態：除了傳統的TEM試片製作，我們還計劃使用棉膠將樣品包覆，然後在TEM下觀察樣品的尺寸。透過比較有無棉膠包覆的微粒，來評估樣品的氧化程度及其可能性。
- 8.挑選適合的樣品，與中研院物理所合作，利用SQUID進行磁性質量測。
- 9.選擇合適的樣品，與中研院物理所合作，進行比熱測量以研究其磁性質和晶格振動行為。



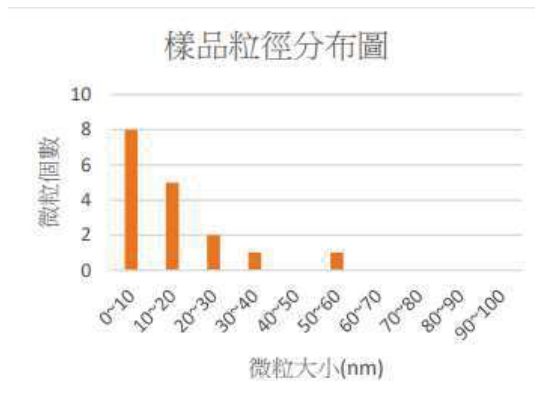
圖二. 本計畫使用的雷射雕刻機, 瞬時功率估計為10KW.



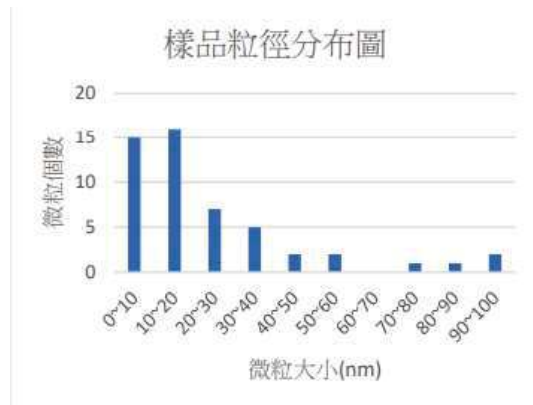
圖三. 工作腔的示意圖

#### (四) 預期結果

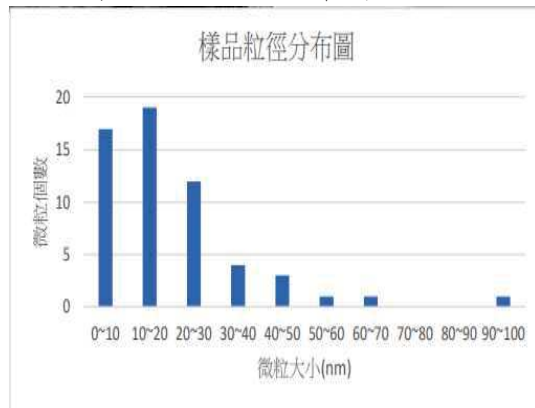
在本計劃中，我們預期透過使用紫外液相雷射波度法製作稀土金屬相關合金，以解決目前使用1064nm雷射製程中的產量低落甚至無法成粒的問題。從先前的實驗結果中[17](見圖四與圖五)，可發現當1064nm雷射功率設定為 50% 時， $CeAl_2$ 奈米微粒的平均尺寸較小，且較少出現微米級顆粒，而在雷射功率提升至100% (設定輸出功率為 20W，瞬時功率約 7kW) 時，其平均粒徑有變大的趨勢。這表明調節雷射功率對微粒尺寸分布有顯著影響。圖六與塗漆昨為在相同製成條件下使用不同的工作液-乙醇和丙酮時 $CeAl_2$ 奈米微粒粒徑分布圖。工作液種類也對微粒尺寸產生影響。基於這些結果，我們計畫持續系統地改變工作液種類、雷射功率和製作時間等參數，以製造出粒徑均勻、尺寸可控的奈米微粒。並比較目前兩種雷射光源對生成微粒粒徑尺寸的影響。並預期紫外光雷射可以提供更佳的樣品產量。



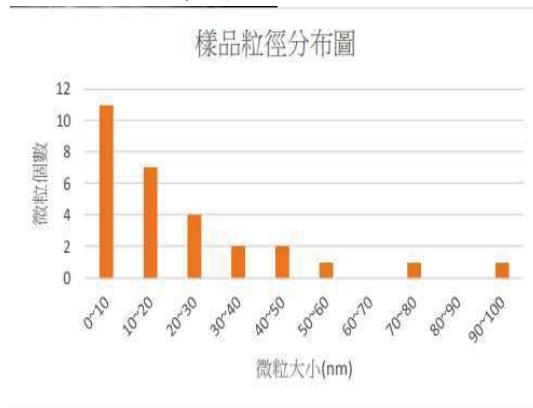
圖四.1064nm雷射定額功率50%之CeAl<sub>2</sub>奈米微粒粒徑分布圖



圖五.雷射定額功率100%之CeAl<sub>2</sub>奈米微粒粒徑分布圖



圖六.乙醇做為工作液時CeAl<sub>2</sub>奈米微粒粒徑分布圖



圖七.以丙酮做為工作液時CeAl<sub>2</sub>奈米微粒粒徑分布圖



## (五) 參考文獻

- [1] The Magnetic Properties of Ce<sub>3</sub>Pt<sub>4</sub> nanoparticles (C.R. Wang, Y.L. Jhan, Y.Y. Chen, *Journal of Physics: Conference Series* 400(2012)032110)
- [2] Size effects on mixed valence CePd<sub>3</sub> (Y.H. Lin, C.R. Wang, C.L. Dong, M.N. Ou, Y.Y. Chen, *J. of Phys.: Conference Series* 273(2011)012041)
- [3] Size-induced Transition from Magnetic Ordering to Kondo Behavior in (Ce,Al) Compound (Y.Y. Chen, Y.D. Yao, C.R. Wang, W.H. Li, C.L. Chang, T.K. Lee, T.M. Hong, J.C. Ho, S.F. Pan, *VOLUME 84, NUMBER 21*(2000))
- [4] Electronic structure of CeCo<sub>2</sub> thin films studied by X-ray absorption spectroscopy (Dong, C.L., K. Asokan, Y.Y. Chen, C.L. Chen, J.L. Chen, Y.S. Liu, J.f. Lee, J.H. Guo, C.L. Chang, *Physica B* 403(2008)854-855)
- [5] Disorder-induced Kondo behavior in nanostructure CeAl<sub>2</sub> (S.W. Han, C.H. Booth, E.D. Bauer, P.H. Huang, Y.Y. Chen, J.M. Lawrence, *Journal of magnetic Materials* 272-276(2004)e101-e102)
- [6] Size effect on magnetic ordering in Ce<sub>3</sub>Al<sub>11</sub> (C.R. Wang, Y.Y. Chen, S. Neeleshwar, M.N. Ou, J.C. Ho, *Physica B* 329-333(2003)620-621)
- [7] Kondo Interactions and Magnetic Correlations in CePt<sub>2</sub> nanocrystals, Y.Y. Chen, P.H. Huang, M.N. Ou, C.R. Wang, Y.D. Yao, T.K. Lee, M.y. Ho, J.M. Lawrence, C.H. Booth, *PRL* 98,157206(2007)
- [8] Electronic structure of CeAl<sub>2</sub> thin films studied by X-ray absorption spectroscopy, *Applied Surface Science*, 252, (2006), 5372
- [9] The research on the magnetic properties of CeAuAl<sub>3</sub> nanoparticles (葉日旭, 2010, 東海大學應用物理系碩士論文)
- [10] 利用瞬時過程製作奈米微粒之研究 (單郁翔 2019 東海大學應用物理系碩士論文)
- [11] Size effects in the magnetic behaviour of TbAl<sub>2</sub> milled alloys (D P Rojas, L Fernández Barquín, J Rodríguez Fernández, J I Espeso and J C GÚmez Sal, *J. Phy.: Condens: Matter* 19(2007)186214)
- [12] Breakdown of the coherence effects and Fermi liquid behavior in YbAl<sub>3</sub> nanoparticles (C Echevarria-Bonet, D P Rojas, J I Espeso, J Rodríguez Fernández, L Rodríguez Fernández, E Bauer, S Burdin, S G Magalhães and L Fernández Barquín, *J. Phys.: Condens. Matter* 30 (2018) 135604 (8pp))
- [13] Magnetic Properties of TbAl<sub>2</sub> Nanometric Alloys (D.P. Rojas, L.F. Barquin, C.E. chevarria-Bonet, J.R. Fernandez, *Journal of nanoscience and Nnotechnology* Vol.12,7482-7485,2012)
- [14] Synthesis, structure and magnetic properties of DyAl<sub>2</sub> nanoparticles (W.S. Zhang, E. Brück, Z.D. Zhang, O. Tegus, W.F. Li, P.Z. Si, D.Y. Geng, J.C.P. Klaasse, K.H.J. Buschow, *Journal of Alloys and Compounds* 413(2006)29-34)
- [15] Solution Synthesis of Gadolinium Nanoparticles, (Jennifer A. Nelson, Lawrence H. Bennett, and Michael J. Wagner) *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 12, 2979)
- [16] Production of Palladium Nanoparticles by Pulsed Laser Ablation in Water and Their Characterization (G. Cristoforetti, E. Pitzalis, R. Spiniello, R. Ishak, and M. Muniz-Miranda) *J. Phys. Chem. C* 2011, 115, 12, 5073
- [17] Laser ablation of titanium in liquid in external electric field (Deepak Sapkota, Yilu Li, Omar R. Musaev, Jerzy M. Wrobel, and Michael B. Kruger) *Journal of Laser Applications* 29, 012002 (2017)
- [18] 用液相雷射剝鍍法製作不同尺寸的 CeAuAl<sub>3</sub> 奈米微粒, 張淮智, 111 國家科學及技術委員會補助大專學生研究計畫研究成果報告

# Supervised Machine Learning the Classical Spin Models

作者: 趙淨(S10210006)

指導教師: 吳桂光 教授

\*Email: [s10210006@thu.edu.tw](mailto:s10210006@thu.edu.tw)

## 摘要

此專題報告主要想透過監督式機器學習的方法，探討分類和迴歸模型在二維 Ising 模型的表現和限制，了解如何準確地從給定的自旋組態中，辨別其對應的溫度，以及預測相關長度、能量和磁化強度，並在未來嘗試將此方法應用在其他模型中。

## 研究計畫內容

### (一) 研究動機與研究問題

凝聚態物理學是對電子、原子核、磁矩、原子或量子位元的無限複雜組合的集體行為的研究，其中一項核心任務是識別系統的不同相變，並在參數空間中找到分隔這些階段的關鍵點。傳統上計算序參數是定義相和相變的一種方式，然而某些相並沒有明確的序參數，即使存在某些序參數，但在實驗中很難測量。而機器學習技術有助於解決這種問題，其通常分為監督學習、非監督學習和強化學習，是研究從數據中獲取經驗來提高性能的算法。機器學習常被用於圖像分類、目標檢測、自動駕駛汽車、語音識別和許多其他依賴數據的任務。最近機器學習方法已被證明可以解決凝聚態問題，像是卷積神經網路 (CNN) 已成功應用於二維和三維系統中的相分類，還有其他用於研究 disordered quantum systems、Bose-Hubbard 模型、Blume-Capel 模型、highly degenerate biquadratic-exchange spin-one Ising variant 和二維 XY 模型，以及材料特性等，這樣的研究有助於理解材料的性質隨溫度的變化，以及對相變和其他物理現象的預測。

在這裡，我們想引用參考文獻[1]的方式，讓機器從數據中獲取經驗來提高性能，探討機器學習分類和迴歸模型在二維 Ising 模型的表現和限制，了解如何準確地從給定的自旋組態中辨別其對應的溫度，以及預測相關長度、能量和磁化強度，並期待未來能應用在其他的模型中。

### (二) 文獻回顧與探討

Ising 模型主要的目標是透過數學方法研究自旋之間的相互作用，以及外部磁場對整個系統的影響，可以用來探討相變和臨界現象等磁性行為，它是統計物理學和凝聚態物理學中被廣泛使用的一種理想化模型。Ising 模型將材料分割成一個微觀「自旋」組成的格點網路，每個自旋代表了材料中的一個微小磁矩，而自旋可以取兩個離散的值，通常是+1或-1。這些自旋之間存在的相互作用可以 Ising Hamiltonian 的能量函數來描述。

$$H = -J\sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - \mu B \sum_i S_i$$

其中  $H$  是系統的哈密頓量 (描述系統總能量的函數)； $J$  表示相互作用強

度； $\langle i, j \rangle$  表示相鄰自旋之間的求和； $s_i$  和  $s_j$  是自旋； $\mu$  是磁矩； $B$  是外部磁場。

參考文獻[1]研究使用機器學習方法中的神經網絡(CNN)，主要探討分類和迴歸模型在二維 Ising 模型的表現和限制。在分類模型中，輸入給定的自旋組態讓機器判斷其對應的溫度，探討其分類出不同溫度數量的極限；在迴歸模型中，預測方晶格 Ising 模型的能量、磁化強度和相關長度隨溫度變化的情況。

Figure 1.

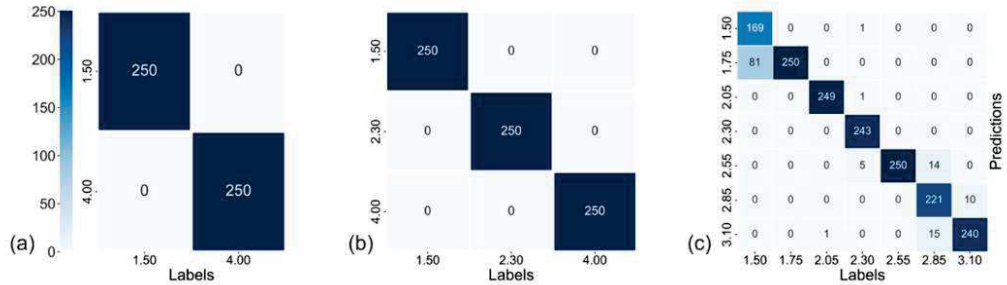
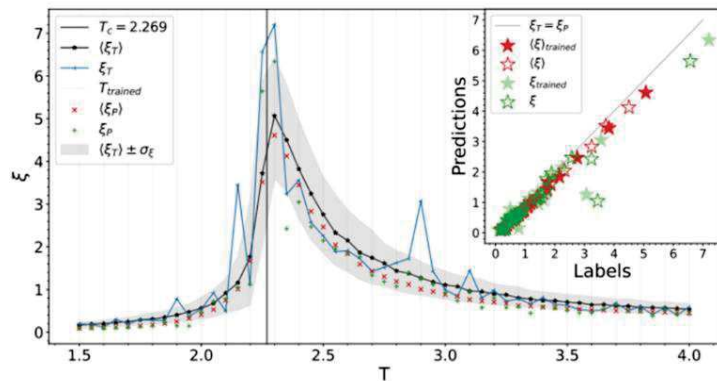


Figure 1. 為溫度分類的混淆矩陣，說明分類模型分類出不同溫度數目的情形。水平軸表示真實值、縱軸表示預測值，顏色條表示每個條目中的樣本數。(a)二類： $T \in \{1.5, 4.0\}$ ，(b)三類： $T = 1.5, 2.3 \sim T_c$  and  $4.0$ ，(c)七類： $T \in \{1.50, 1.75, 2.05, 2.30, 2.55, 2.85, 3.10\}$ 。圖片來源：參考文獻[1]

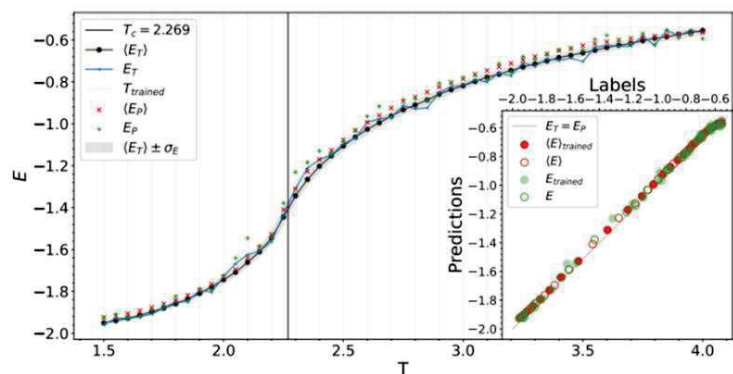
由圖可以觀察到當類別數增加到 7 時，混淆矩陣會出現非對角線項，表示“混淆”，即誤報和漏報，且大部分混淆發生在最高和最低溫度。

對於迴歸模型保持相同的網絡架構，但將輸出層調整為迴歸模型，使單個密集節點代替softmax激活輸出層，此單個節點返回所需的數值估計，而損失函數使用均方誤差 (MSE)。

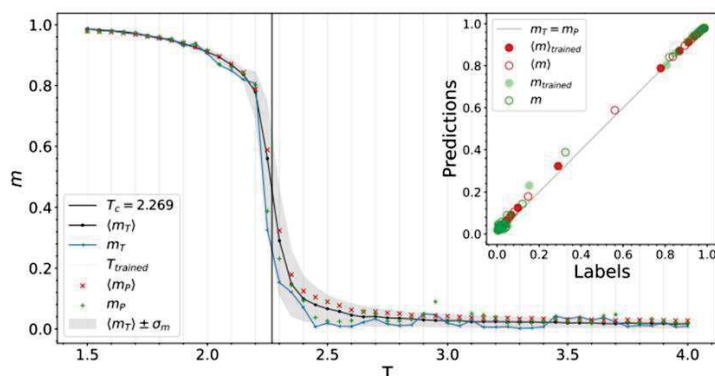
Figure 2.



(a) 相關長度對溫度的函數



(b) 能量對溫度的函數



(c) 磁化強度對溫度的函數

Figure 2. 說明迴歸模型分別對相關長度、能量和磁化強度的預測情形。圖片來源: 參考文獻[1]

在迴歸模型預測相關長度、能量和磁化強度上，論文結果顯示除了相關長度預測值低於真實值的系統趨勢使標準差的波動最大，而預測能量和磁化強度的整體性能良好。這對於網路未經訓練的中間溫度也有效，從而證明了網路的泛化能力。

### (三) 研究方法及步驟

對於 2D 中的 Ising 模型進行機器學習的研究，仿效論文的方式建立網路模型，並可將步驟大致分為：

- (1) 使用 standard Monte-Carlo simulations 生成系統為  $20 \times 20$ 、 $40 \times 40$ 、 $60 \times 60$  自旋組態的樣本。
- (2) 建立網路模型、讀取自旋組態的數據。
- (3) 利用公式計算能量和磁化強度。
- (4) 使用分類模型讓機器學習辨別不同自旋組態對應的溫度，並繪製混淆矩陣討論分類結果。
- (5) 使用迴歸模型預測不同溫度的能量和磁化強度，並與實際值進行比較。

使用 standard Monte-Carlo simulations 生成大量系統為  $20 \times 20$ 、 $40 \times 40$ 、 $60 \times 60$  且不同溫度的自旋組態樣本，作為機器學習方法的訓練和驗證數據，溫度是由 80 個不同溫度  $T = 0.05, 0.1, 0.15, \dots, 4$  組成，每個溫度

有 1000 筆樣本，並將每個溫度中 25% 的數據保留為交叉驗證數據。與論文不同的是，由於訓練的樣本大小不同，為了有更好的訓練結果，我們在卷積層和池化層的層數會做些調整。

自旋組態透過以下公式可計算出能量  $E$ 、磁化強度  $m$ ，其定義分別如下：

$$E = - \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j, \quad m = \frac{1}{N} \left| \sum_i s_i \right|$$

分類模型使用數個卷積層的不同卷積神經網絡(CNN)架構，皆具有  $3 \times 3$  內核，每層步長 1 和過濾器的數量以雙倍數量增加 (16、16、32、32、...) 和  $2 \times 2$  池化層，使用ReLU激活函數，而層與層之間有 25% 的 dropout，三個密集層大小分別為 512、128，而最後一個密集層為類別數  $K$ ，並在輸出層的激活函數使用softmax，損失函數使用分類交叉熵。

對於迴歸模型的網絡架構調整方式如分類模型，但將輸出層使用單個密集節點代替softmax激活輸出層，此單個節點返回所需的數值估計，而損失函數使用均方誤差(MSE)。

#### (四) 現有結果

Figure 3.

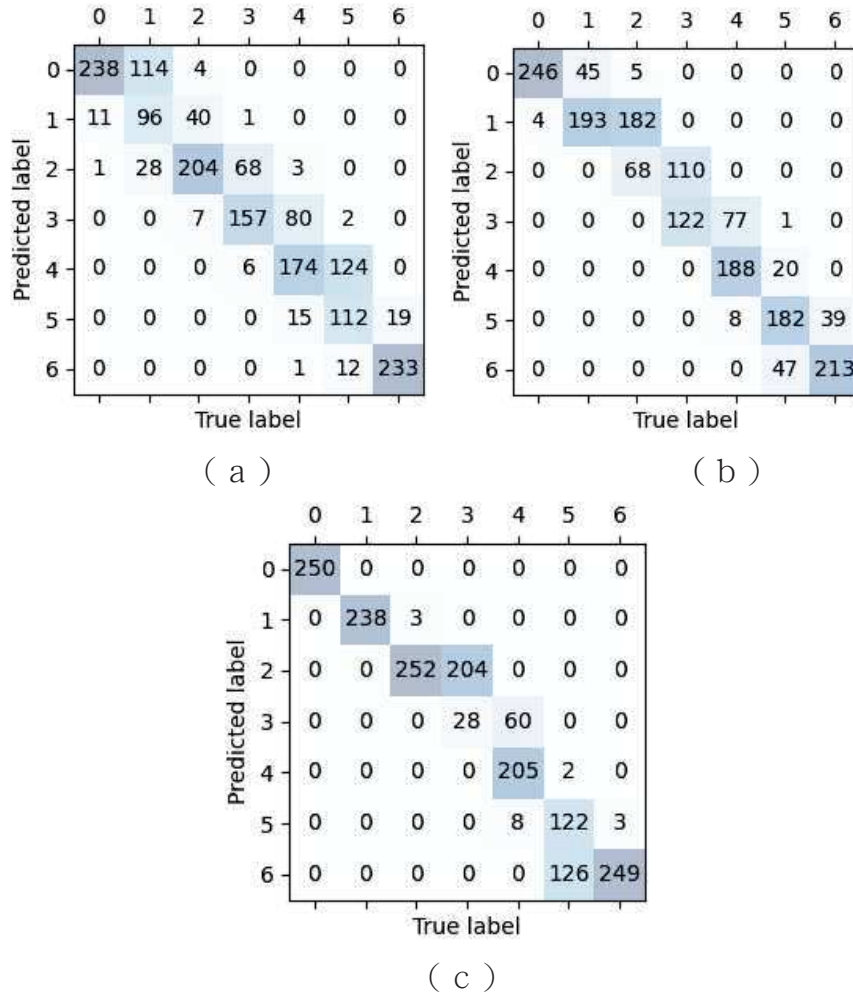


Figure 3. 是分別系統為  $20 \times 20$ 、 $40 \times 40$ 、 $60 \times 60$  的分類情形

目前分類的情形還沒有非常理想，混淆矩陣皆出現非對角項的分類，並且大部分都在相鄰的溫度有混淆的情形。往後會再繼續研究適合的參數來達到更佳的分類結果。

Figure 4.

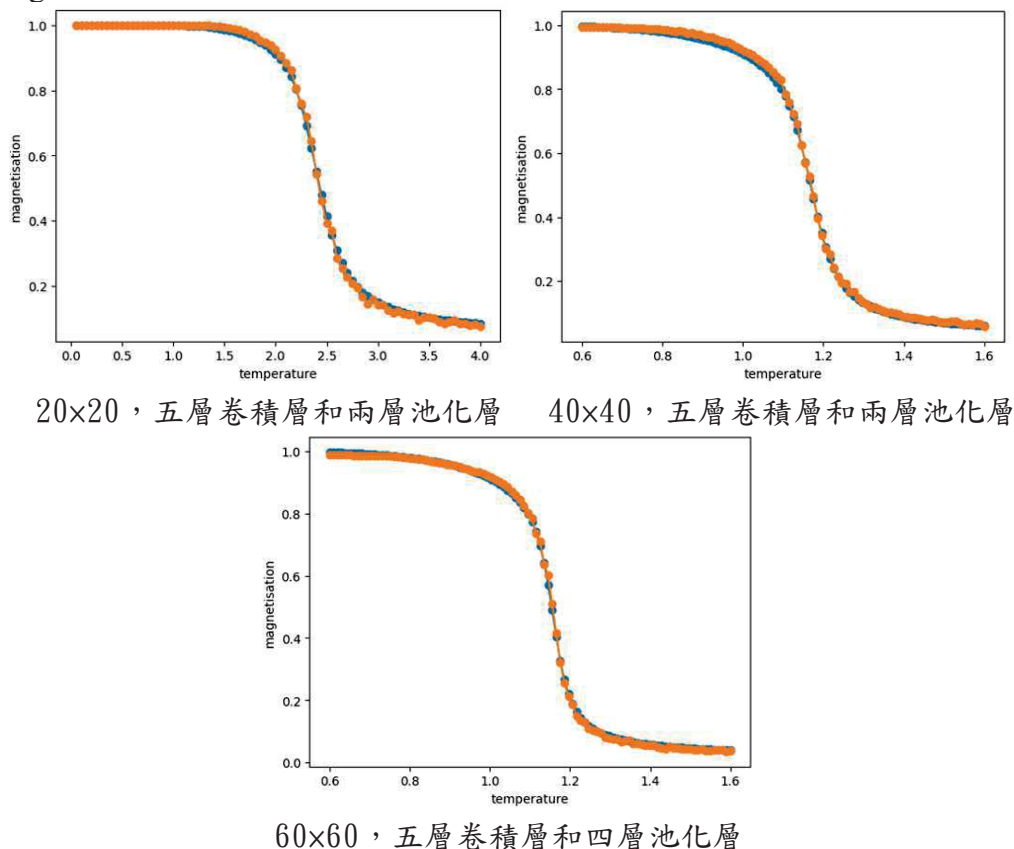


Figure 4. 分別為20x20、40x40、60x60的系統中，磁化強度的預測情形，藍色為真實值、橘色為預測值。

由於訓練樣本的系統大小和論文的不同，按照論文提供的架構，並無法得到適合的訓練結果，所以在網路架構上有做些微的調整，使迴歸預測的結果更理想。我們可以觀察到在適當調整網路架構後，預測磁化強度的結果皆相當接近實際值。在調整的過程中，我們發現無謂的增加卷積層的數量並不會得到更好的預測值，而過多的池化層也會使預測的結果變的更不精準。接下來還會探討能量和相關長度的預測和各個標準差的波動變化情形，以及探討應用在其他的模型的效果。

## (五) 參考文獻

- [1] Burak Civitcioglu, Rudolf A. Römer and Andreas Honecker, Machine Learning the Square-Lattice Ising Model, J. Phys., Conf. Ser. 2207 012058 (2022)
- [2] Tanaka A and Tomiya A, Detection of Phase Transition via Convolutional Neural Networks, J. Phys. Soc. Jpn. 86 063001 URL (2017)
- [3] Carrasquilla J and Melko R G, Machine learning phases of matter, Nat. Phys. 13 431{434 URL (2017)

# BaTiO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> 複合濺鍍膜結構與電行為之研究

## Structure and electric behaviors of sputtered BaTiO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> films

作者林憲誠(S10210008) \*

指導教師姓名王昌仁老師、張晃暉老師

\*Email:S10210008@thu.edu.tw

### 摘要

鈣鈦礦結構的 BaTiO<sub>3</sub>(BTO)具有高介電性和良好的鐵電性(T<sub>C</sub>~130°C)。而 BTO/鐵電異質結構之增強介電、鐵電和擊穿強度等特性，具有能量儲存和各種電子元件中的應用潛能因而引起了廣泛關注。反鐵電之(Hf, Zr)O<sub>2</sub> (HZO)薄膜也具良好的能量儲存特性，但大多數文獻採用的方法是原子層沉積法(ALD)，不利於應用。本研究將以濺射法製備具反鐵電性之 ZrO<sub>2</sub> 與有高電極化量之 BTO 之複合膜。首先規劃將 BTO 薄膜透過濺鍍沉積在玻璃基板上，研究沉積溫度、氧氣壓力和濺鍍參數對電行為的影響並研究討相結構、電行為演化和漏電行為間的關係。並將進一步探討 BaTiO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> 複合濺鍍膜之相組成、微結構、膜層厚度組成對電行為之關聯性，並優化電能量儲存性能。

### (一)研究動機與研究問題

隨著科技的進步，電力的需求逐漸提高，儲能電容器便扮演著重要的角色。而 BaTiO<sub>3</sub>(BTO)擁有良好的鐵電性與高介電性，寬能帶隙(5eV~25eV)。此意味著可以承受較高的擊穿場。ZrO<sub>2</sub> 同樣擁有良好的介電性質以及寬能帶隙(~4.5eV)可以承受較高的擊穿場。與同樣是介電性質的鈣鈦礦材料相比，ZrO<sub>2</sub> 擁有環保性、熱穩定性、以及在低膜厚下，就能有良好的性能、好的 3D 結構兼容性等特性。因此具應用在儲能電容器之潛能。ZrO<sub>2</sub> 有良好的反鐵電性與 BTO 良好的鐵電性複合希望能夠綜合兩特性有可能形成優秀高極化量之順電行為。

相較於其他電容器(例如:靜電電容器，電化學電容器)，介電電容器具有高功率密度、低放電能量密度、低成本、商業應用可行性及快速放電能力、使用壽命長、並可用於高壓應用等優點。而介電電容器唯一要改善的部分為儲存的總能量不及電化學電容器。而為了進一步提升總能量，我們必須將介電容的能量損耗(Energy loss) 降至最低，並且使能量儲存密度(Energy storage density)達到最高，此必須提高極化量(P<sub>m</sub>)、降低殘餘極化量(P<sub>r</sub>)及高擊穿電場(E<sub>BD</sub>)、低矯頑力(E<sub>C</sub>)及低漏電流(Low leakage current)等特性優化下實現。

目前大部分的研究對基於 BTO 的異質結構薄膜的能量儲存密度 (ESD) 特性進行了廣泛研究，而複合濺鍍膜 BTO/ZrO<sub>2</sub> 的相關研究比較少，因此本研究將

使用濺鍍法研製 BTO/ZrO<sub>2</sub> 薄膜透過濺鍍沉積在玻璃基板上，希望能在非晶狀態下也能有好的能量儲存特性。要研究問題如下：

- (1) 改變濺鍍功率對 BTO/ZrO<sub>2</sub> 奈米薄膜結構及鐵電性之影響
- (2) 鍍製之工作環境氣氛對 BTO/ZrO<sub>2</sub> 奈米薄膜晶體結構及鐵電性之影響
- (3) 改變靶與基板間距，研究不同應力下，BTO/ZrO<sub>2</sub> 薄膜之結晶結構及鐵電性之影響
- (4) 鍍製溫度及持溫時間對 BTO/ZrO<sub>2</sub> 奈米薄膜結構及鐵電性之影響

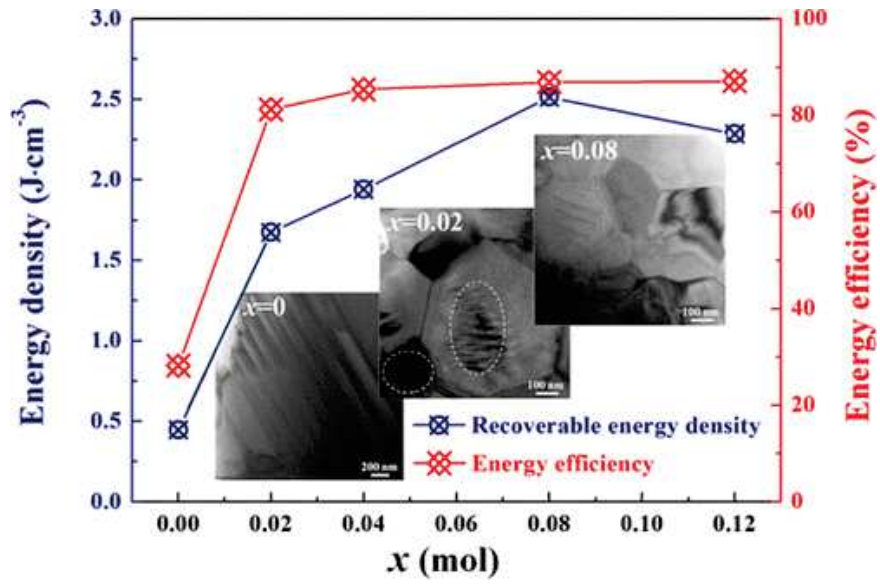
## (二) 文獻回顧與探討

### 1. 通過在奈米尺度上的領域工程，實現了基於 BaTiO<sub>3</sub> 的無鉛弛豫鐵電陶瓷的優越能量儲存性能[1]

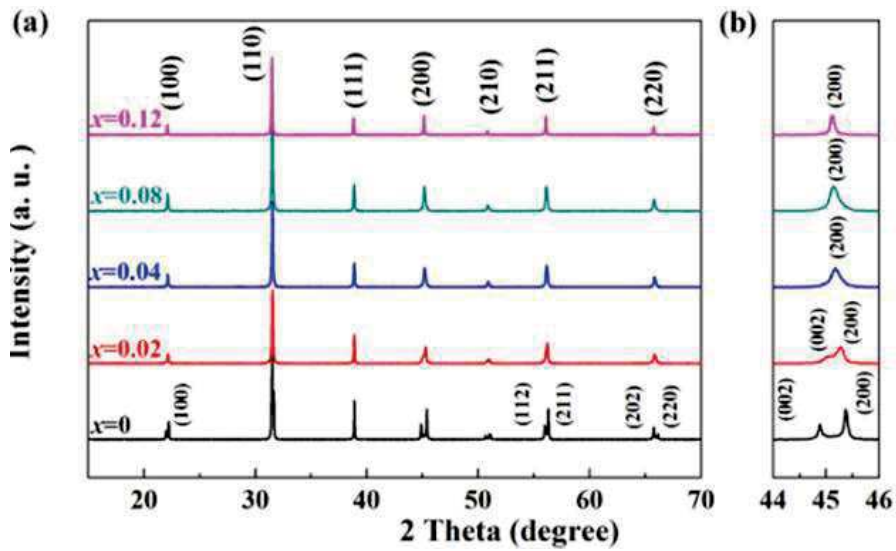
BaTiO<sub>3</sub> 基能量儲存介電陶瓷因其環保性和優越的鐵電性能而受到廣泛關注。在這裡，圖(一)展示了在 0.92BaTiO<sub>3</sub>-0.08K<sub>0.73</sub>Bi<sub>0.09</sub>NbO<sub>3</sub> 陶瓷中可以同時達到可恢復的能量密度為 2.51 J/cm<sup>-3</sup> 和巨大的能量效率為 86.89%。此外，在 180 kV cm<sup>-1</sup> 下實現了優越的熱穩定性 (25–100 °C) 和卓越的頻率穩定性 (1–100 Hz)。通過一階反轉曲線法和透射電子顯微術測量，顯示引入 K<sub>0.73</sub>Bi<sub>0.09</sub>NbO<sub>3</sub> 使鐵電領域轉變為高度動態的極性納米區域 (PNRs)，從而通過從鐵電轉變為弛豫鐵電 (RFE) 同時增強能量儲存性能。此外，通過壓電響應力顯微鏡的確認，PNRs 的出現在一定程度上破壞了長程有序，降低了微結構的穩定性，這解釋了 RFE 陶瓷的優越能量儲存性能。因此，這項工作提升了 BaTiO<sub>3</sub> 能量儲存介電陶瓷的實際應用能力。圖(二) (a) 可以看出，所有陶瓷樣品均具有典型的鈣鈦礦相，表明 KBN 完全進入 BT 晶格而不會產生雜質。此外，如圖所示(b)，很明顯，(200)峰略微移動到較低度，並且(002)/(200)峰隨著 KBN 含量的增加而逐漸合併，暗示細胞體積的增加和四角形的過渡 ( $x \leq 0.02$ ) 到偽立方相 ( $0.4 \leq x \leq 0.12$ )。

圖(三)能看出純 BT 陶瓷呈現出一個肥厚的迴圈，這是鐵電材料的典型特徵，但對能量儲存性能不利。引入 KBN 後，迴圈變得越來越細，這有助於提高能量儲存特性。圖(四)顯示了 0.92BT-0.08KBN 陶瓷與先前報告的其他大塊陶瓷之間  $W_{rec}$  和  $\eta$  的比較，以評估該研究對能量儲存性能的貢獻。從中可以明顯看出，對於大多數介電陶瓷而言，很難同時實現  $W_{rec}$  大於 2.5 J/cm<sup>-3</sup> 和  $\eta$  大於 80%。例如，基於 AgNbO<sub>3</sub> 的陶瓷具有優越的  $W_{rec}$  值 (3.30 J/cm<sup>-3</sup>)，但不高的  $\eta$  值 (50%)。相比之下，Sr<sub>0.3</sub>(Bi<sub>0.7</sub>Na<sub>0.67</sub>Li<sub>0.03</sub>)<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> 陶瓷展現了高  $\eta$  值 (87.2%)，但低的  $W_{rec}$  值 (1.7 J/cm<sup>-3</sup>)。本研究中製備的 0.92BT-0.08KBN 介電陶瓷同時具有優越的  $W_{rec}$  值 (2.51 J/cm<sup>-3</sup>) 和巨大的  $\eta$  值 (86.89%)，在整體性能方面優於先前報告的無鉛大塊陶瓷。

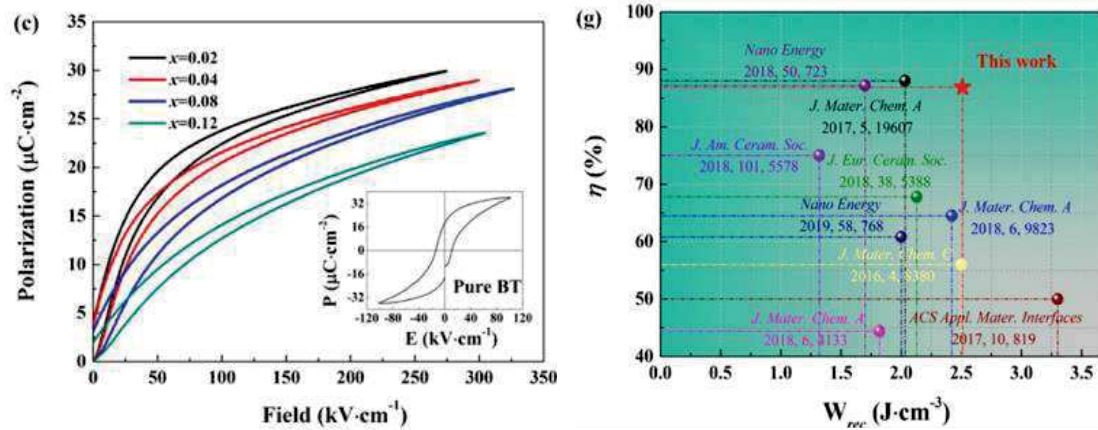




圖(一) (1-x)BT-xKBN陶瓷之能量儲存特性[1]



圖(二) (1-x)BT-xKBN陶瓷XRD分析[1]



圖(三) (1-x)BT-xKBN陶瓷的P-E曲線與圖(四)特性位階[1]。

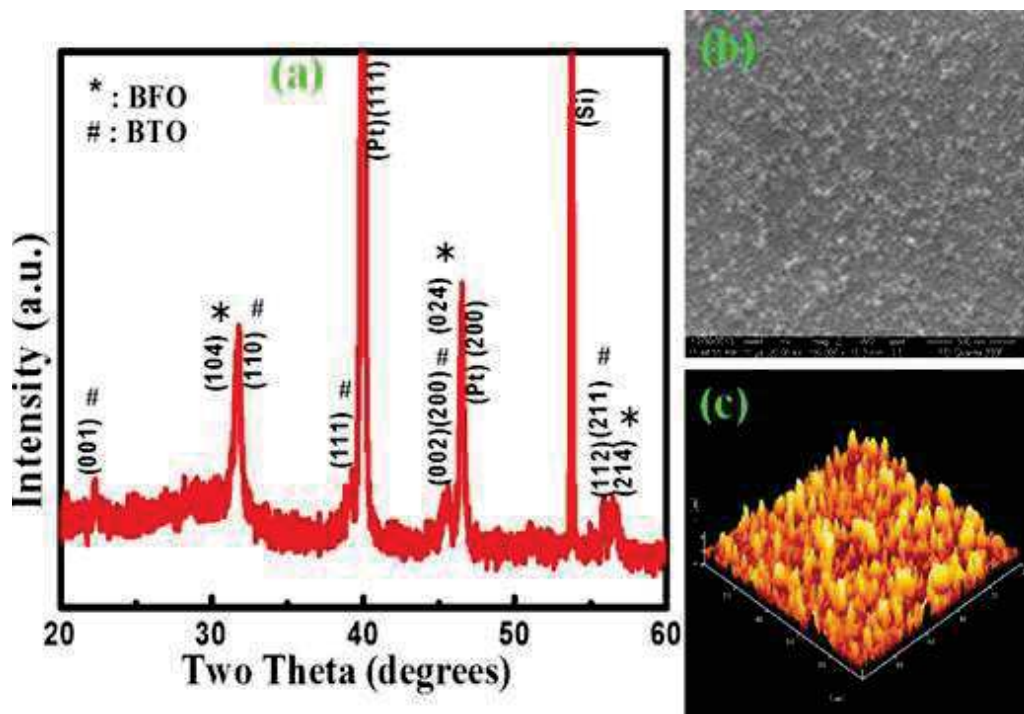
## 2.)應力誘導增強極化在多層BiFeO3/BaTiO3結構中之提升能量儲存特性[2]

圖(五)(a)顯示在Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si基板上製備的多層(BFO/BTO) XRD分析圖。獲得了對應於組成BFO和BTO的繞射峰，證實了BTO和BFO薄膜多晶性質的多層結構的生長。然而，在製備的多層結構中未偵測到有第二相形成。

表(一)中用於比較的體材料BFO和BTO的相應報告值。對於BTO薄膜，晶格參數a和c的值分別估計為4.256 Å和4.079 Å；對於BFO薄膜，這些值分別是5.518 Å和13.561 Å。獲得的BFO薄膜晶格參數的值略低於相應的BFO體材料值，但對於BTO薄膜，這些值大於BTO體材料的值。結果表明，在多層結構中，BFO和BTO薄膜存在拉應力和壓應力。BTO和BFO薄膜的應變分別約為1.14%和2.20%。BFO薄膜中的應變較大，導致晶格畸變的增加，進而改善了多層結構的鐵電性。

圖(六)(a)圖顯示了在1千赫茲下，BFO/BTO多層結構和BFO薄膜在-10V到+10V的應用偏壓範圍內的室溫鐵電(P-E)滯迴曲線。圖(七)(a)中左上方插圖的黃色陰影區域說明了能量儲存能力(可恢復能量)，而橙色陰影部分反映了能量損失。從圖(七)(a)可以看出，與裸BFO薄膜相比，多層結構的鐵電性質得到了增強。

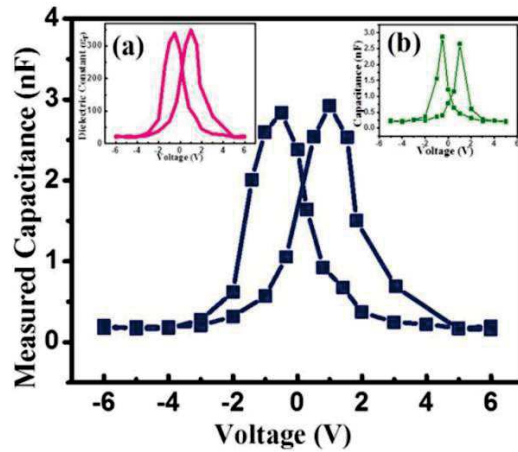
表(二)總結了多層結構以及裸BFO薄膜的殘餘極化量(Pr)、飽和極化(Ps)和矯頑場(Ec)的取得值。BFO/BTO多層系統表現出最大的飽和極化(Ps)約為71.54μC/cm<sup>2</sup>，殘餘極化(Pr)為38.14μC/cm<sup>2</sup>(圖七(a))。BFO/BTO多層結構的增強鐵電性質可能與兩層界面處誘導的應變和大的晶格畸變(c/a比)有關。



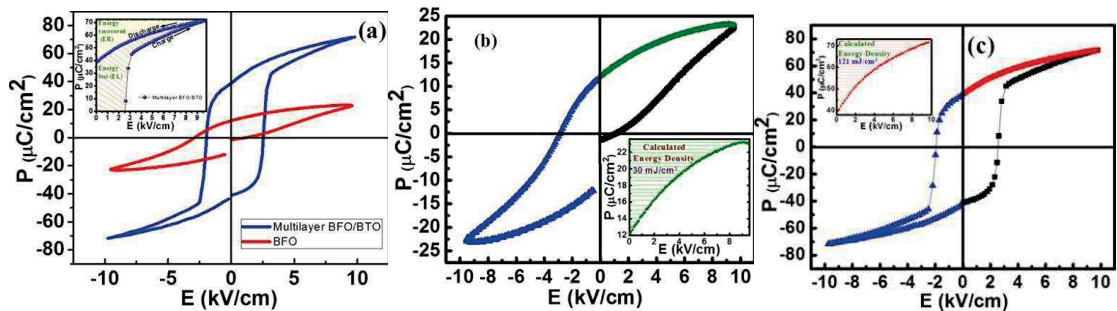
圖(五)(a)在白金矽基板上的BFO/BTO多層結構的XRD圖譜，(b)BFO/BTO多層結構的SEM影像，(c)BFO/BTO多層結構表面的100μm x 100μm AFM影像。[2]

表(一) BFO/BTO多層結構中BTO和BFO薄膜的晶格參數“a”和“c”,c/a失真比和沿c軸的應力模數。[2]

	BTO thin film				BFO thin film			
	Lattice parameter		Stress Modulus (%)	c/a distortion ratio	Lattice parameter		Stress Modulus (%)	c/a distortion ratio
	a (Å)	c (Å)			a (Å)	c (Å)		
Bulk	3.999	4.033	—	1.0085	5.876	13.867	—	2.3599
Multilayer	4.256	4.079	1.1405	0.9584	5.518	13.561	2.206	2.4575



圖(六)BFO/BTO多層結構的C-V特性。(a)顯示了為BFO/測量的介電/電壓曲線/(b)的BTO多層系統顯示了BFO薄膜的電容電壓(C-V)特性,以進行比較。[2]



圖(七)(a)BFO/BTO多層結構的室溫鐵電(P-E)磁滯曲線和裸露的BFO薄膜。(a)P-E環的黃色陰影區域的設置說明了存儲(可回收)能量和橙色陰影區域能量損失的能力。(b)和(c)顯示BFO薄膜和BFO/BTO多層結構的室溫鐵電P-E磁滯環曲線,以及代表與PE環相對應的存儲能量密度(顯示陰影區域)的插圖。[2]

表(二) BFO/BTO 多層結構和單層 BFO 薄膜的鐵，電性能洩漏電流和能量密度 [2]

	$P_r(\mu\text{C}/\text{cm}^2)$	$P_s(\mu\text{C}/\text{cm}^2)$	$2E_c(\text{kV}/\text{cm})$	Leakage current (A)	$U_{ER}(\text{mJ}/\text{cm}^3)$	$U_{EL}(\text{mJ}/\text{cm}^3)$	$U_{ET}(\text{mJ}/\text{cm}^3)$	$\eta(\%)$
BFO	12.52	23.24	4.08	$1.10 \times 10^{-5}$	30	105	135	22
Multilayer BFO/BTO	38.14	71.54	4.53	$1.09 \times 10^{-7}$	121	84	205	59

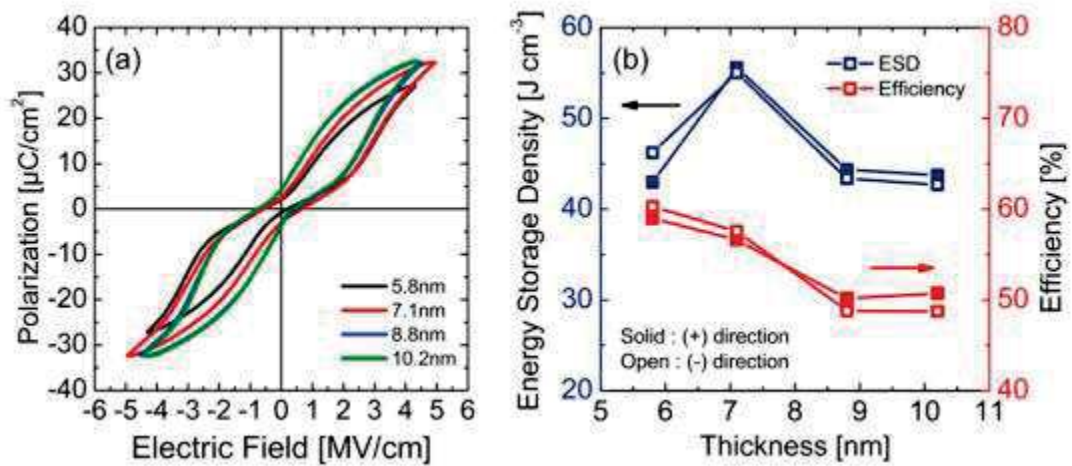
### 3.) Dielectric Thin Films (介電薄膜) 在能量儲存應用中的進展，揭示了 IV 族氧化物的潛在優勢[3]

圖(八)主要研究了反鐵電(AFE)HfO<sub>2</sub>和ZrO<sub>2</sub>薄膜電容器用於靜電儲能(ES)，但由於鐵電(FE)薄膜具有一些優勢，對於改進的儲能裝置可能更有利。正如先前所討論的，鐵電薄膜可以表現出高P<sub>s</sub>、低P<sub>r</sub>、在1奈米厚度時仍具有強韌的鐵電性能，以及較低的退火溫度(400°C)。

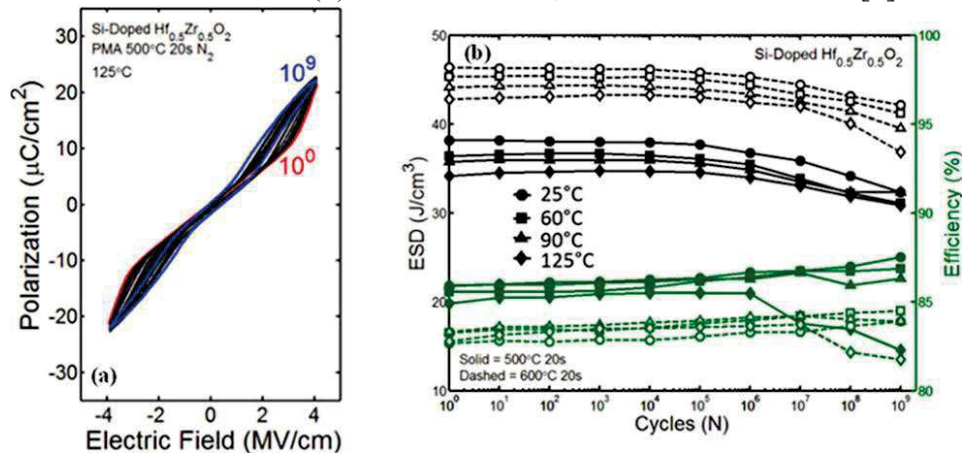
圖(九)發現矽摻雜的Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>薄膜已被發現在能量儲存密度(ESD)方面可達近50 J/cm<sup>3</sup>，效率超過80%。此外，這些矽摻雜的Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>薄膜已在高達125°C的條件下進行了 $1.09 \times 10^9$ 次的循環，並保持了堅固的35 J/cm<sup>3</sup>的ESD和大於80%的效率。與商業BOPP(工作溫度約為105°C)相比，(偽)二元氧化物薄膜電容器表現出更高的工作溫度，因此在風機桿控制裝置中(工作溫度約為125°C)，無需額外的冷卻系統。然而，製備性能優越的矽摻雜Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>薄膜仍需要過高的退火溫度(900°C)，因此在應用中的整合仍存在挑戰。

圖(十)討論到鐵電薄膜可能對提升儲能裝置更有優勢，因為它們具有多個優點，如前所討論的：高P<sub>s</sub>、低P<sub>r</sub>、即使在1奈米厚度下仍具有強健的鐵電性質，以及低退火溫度(400°C)。這些材料直到2018年才開始被用於能量儲存電容器的研究。探索FE(HfO<sub>2</sub>和ZrO<sub>2</sub>)的上述優勢，以優化它們的性能，應對潛在的高性能能量儲存裝置的需求。

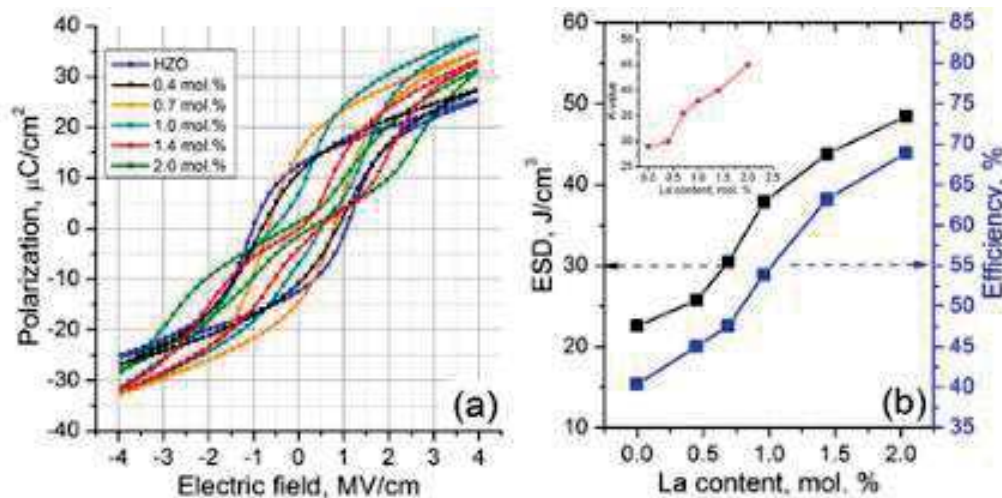
圖(十一)則發現到插入薄的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:HfO<sub>2</sub>(HAO)介電層被顯示可以修改鐵電性質，通過增加去極化場，進而提高ZrO<sub>2</sub>薄膜電容器的P<sub>m</sub>或P<sub>r</sub>值，從而增強其能量儲存性能。對於2奈米厚的HAO插入層的ZrO<sub>2</sub>薄膜電容器，實現了優化的組合，具有高達54.3 J/cm<sup>3</sup>的ESD和51.3%的良好存儲效率。這些數值相對於純ZrO<sub>2</sub>薄膜電容器的相應數值分別增加了約55%和約92%。插入薄的介電層同樣被證明對修改Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>電容器的鐵電行為是有用的。



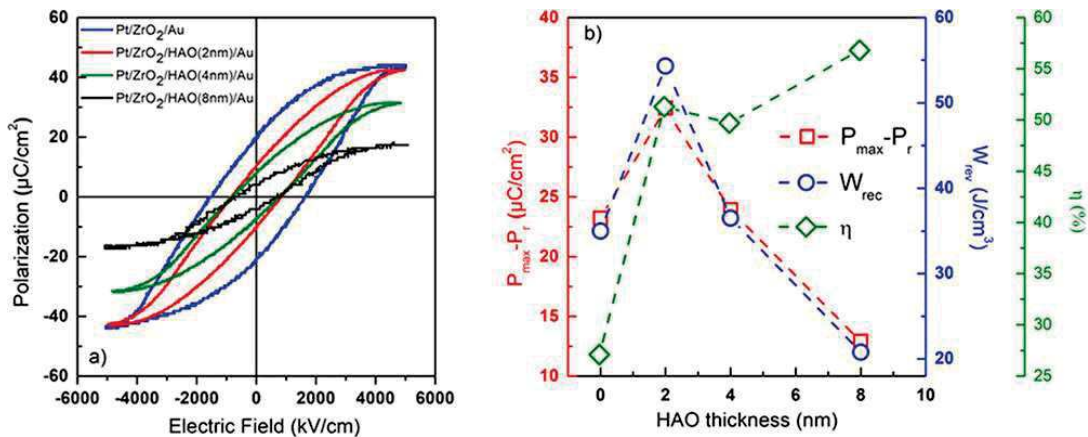
圖(八)  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  薄膜電容器之鐵電行為和儲能性能。(a)對於不同厚度的薄膜，偏振-電場曲線。(b)儲能密度和效率與薄膜厚度之關聯。[3]



圖(九)(a)在電場週期內，極化-電場滯後曲線的變化。這表示了電場週期內，材料的極化狀態如何隨著電場的變化而改變。(b)能量儲存密度和效率隨電場的變化而變化的趨勢。這提供了材料在不同電場下的能量儲存性能的信息。[3]



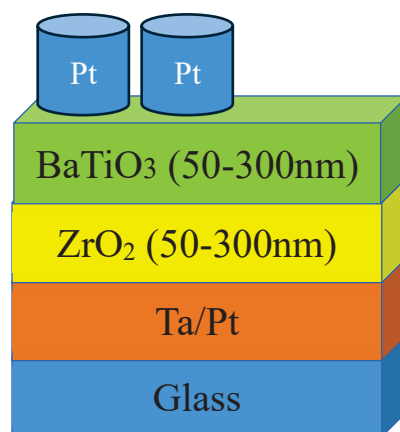
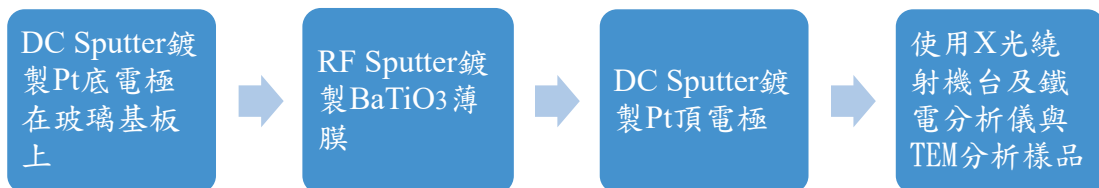
圖(十) La 摻雜  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  基薄膜電容器的鐵電行為和能量儲存性能研究。(a) 不同鋰含量下的極化-電場滯後迴圈。(b) 能量儲存密度和效率隨 La 含量變化的趨勢。插圖顯示介電常數 (K) 隨鋰含量的變化。[3]



圖(十一) ZrO<sub>2</sub>和ZrO<sub>2</sub>/HAO薄膜電容器的鐵電行為和能量儲存性能研究。(a)極化-電場滯後迴圈。(b)隨著HAO層厚度變化， $P_{\text{max}} - P_r$ 的變化，能量儲存和效率( $\eta$ )的變化。[3]

### (三) 研究方法及步驟

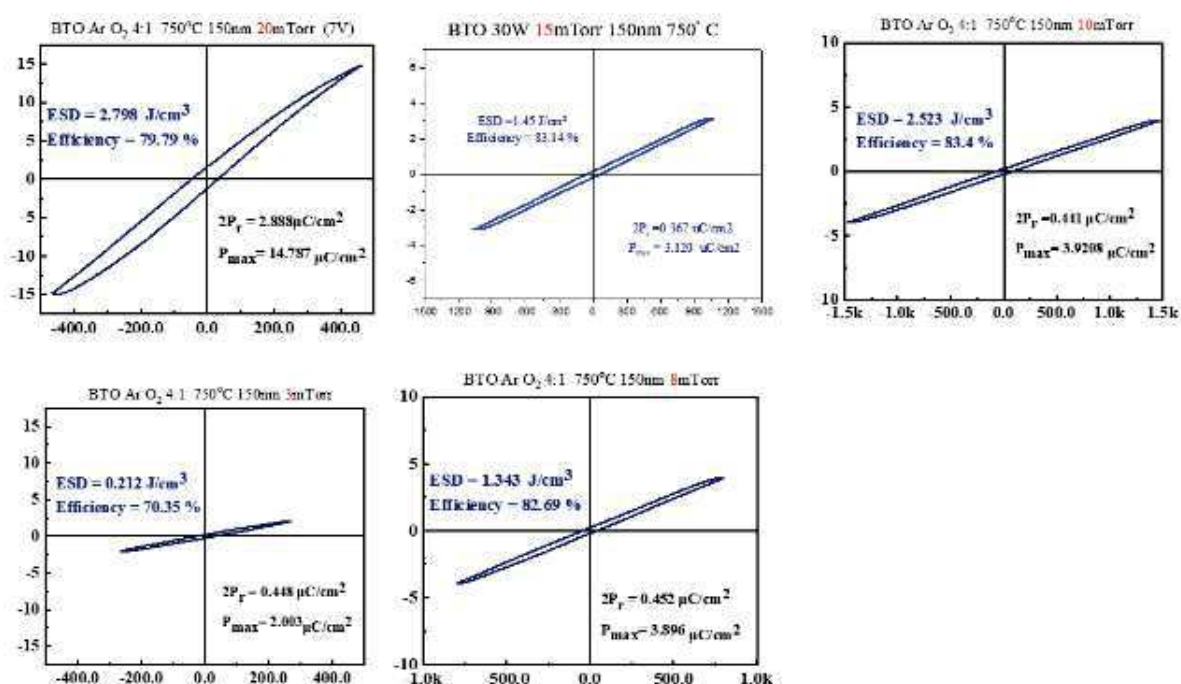
本實驗以RF sputtering，改變不同的膜厚、濺鍍瓦數、背景壓力、鍍製溫度，及不同氣體分壓等製備樣品。而在分析方面，會使用XRD(X光繞射分析儀)分析樣品的結晶性，使用TF2000鐵電分析儀，觀測其薄膜樣品的電滯曲線，TEM(電子顯微鏡)觀測其微結構，進而比較與分析。



圖十二、實驗鍍製膜層圖

#### (四) (現有)結果及討論

本研究通過改變實驗參數，確實改變其能量儲存密度以及效率，但還需整理實驗數據以得到更好的性能。目前BTO做出最好的結果為在高mTorr下鍍製之樣品ESD~2.8 J/cm<sup>3</sup>, Efficiency~80%，之後會繼續尋找不同實驗參數下的結果進行比對，在未來會在薄膜中間插入一層ZrO<sub>2</sub>，希望使得樣品有更好的結果。BaTiO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>複合濺鍍膜的相組成和微觀結構可以通過不同氣氛、厚度和濺鍍功率進行調整。所研究的具有 m、o 和 t 相的 ZrO<sub>2</sub> 薄膜顯示出具有高極化的典型順電行為。其中順電行為導致高效率，大極化有助於高 ESD。順電行為是由 m 相引起的，高極化可能與鐵電 o 和反鐵電 t 相有關。，可以通過ZrO<sub>2</sub>複合BaTiO<sub>3</sub>以及改變不同氣氛和厚度和濺鍍功率來控制相組成和微結構來優化BaTiO<sub>3</sub>薄膜的ESD性能，並使其實現應用。



圖(十三)初步實驗結果

#### (五) 預期結果

##### (1) 改變濺鍍功率、濺鍍氣體及其氣氛、膜厚對 BaTiO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>奈米薄膜結構及鐵電性之影響

薄膜濺鍍氣氛會影響其儲能性能及結晶性，而目前的結果為純BTO 20mTorr之鍍製壓力為最佳。

##### (2) 希望透過複合BaTiO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> 之不同實驗參數來改善其能量儲存之特性，在非晶狀態下依舊保有高的擊穿電場，同時也能提高P<sub>m</sub>，進而提升ESD與Energy

## efficiency

BaTiO<sub>3</sub>與ZrO<sub>2</sub>本身就具有良好的鐵電性及其大的擊穿電場，接下來希望透過改變不同膜厚、鍍製壓力、或複合比例等，來提升其P<sub>m</sub>。

## (五)參考文獻

- [1] Ying Lin, Da Li, Miao Zhang, Shili Zhan, Yaodong Yang, Haibo Yang\*, and Qibin Yuan\* Excellent Energy-Storage Properties Achieved in BaTiO<sub>3</sub>-Based Lead-Free Relaxor Ferroelectric Ceramics via Domain Engineering on the Nanoscale ACS Appl. Mater. Interfaces 2019, 11, 40
- [2] Savita Sharma;Monika Tomar;Ashok Kumar;Nitin K. Puri; Vinay GuptaStress induced enhanced polarization in multilayer BiFeO<sub>3</sub>/BaTiO<sub>3</sub> structure with improved energy storage properties AIP Advances 5, 107216 (2015)
- [3] José P. B. Silva\*, Koppole C. Sekhar, Hao Pan, Judith L. MacManus-Driscoll\*, and Mário Pereira Advances in Dielectric Thin Films for Energy Storage Applications, Revealing the Promise of Group IV Binary Oxides
- [4] Aditya Jain , Y.G. Wang , L.N. Shi Recent developments in BaTiO<sub>3</sub> based lead-free materials for energy storage applications Received 10 May 2022, Revised 30 August 2022, Accepted 1 September 2022, Available online 5 September 2022, Version of Record 15 September 2022.
- [5] Panpan Lv, Jin Qian, Changhong Yang\*, Yuwen Wang, Wenwen Wang, Shifeng Huang, Xin Cheng\*, and Zhenxiang Cheng\* ACS Energy Lett. 2021, 6, 11, 3873–3881 Publication Date:October 13, 2021



# Improvement of Photovoltaic Conversion Efficiencies of Dye-sensitized Solar Cells using TiO<sub>2</sub> Grid Structures and Scattering Layers.

作者: 容婷妤(S10210011)\*

指導教授姓名: 黃家逸教授

\*Email: s10210011@thu.edu.tw

## 摘要

綠色能源已成為當今時代的重要議題。在綠色能源領域，染料敏化太陽能電池具有成本低、生產簡單等優點，是一種很有前景的技術。這些條件引發了對染料敏化太陽能電池的廣泛研究。在這個實驗中，我將透過黃光微影和濺鍍的技術製作了 TiO<sub>2</sub> 的網狀結構。由於 TiO<sub>2</sub> 的網狀結構會增加光電極的表面積並吸附更多的染料，並且研究 TiO<sub>2</sub> 層的顆粒大小以及層數對染料敏化太陽能電池 (DSSCs) 的性能影響，這將進一步提高染料敏化太陽能電池的轉換效率。

## 研究計畫內容

### (一) 研究動機與研究問題

近年來，環境汙染問題和有限的化石能源供應使綠色能源備受關注。在這個領域中，染敏太陽能電池因其低成本和簡易製造而備受矚目，被視為未來極具發展潛力。我對染敏太陽能電池的研究主要出於對其巨大應用潛力的探索。

然而，目前染敏太陽能電池在效率和穩定性方面仍然存在挑戰，特別是電子回流和轉換效率的問題。為了克服這些障礙，我的實驗利用濺鍍和黃光微影技術成功製備了含有 TiO<sub>2</sub> 緻密層和 TiO<sub>2</sub> 網狀結構的結構。這種緻密層能夠有效抑制電子回流，同時網狀結構提升了對染料的吸附性能，從而最大程度地優化了轉換效率，並且利用 TiO<sub>2</sub> 層的顆粒大小以及層數試著提升染敏太陽能電池的轉換效率。

### (二) 文獻回顧與探討

在過去的研究中，有多種方法被提出以改善染敏太陽能電池 (DSSC) 的光電轉換效率[1]。其中一些論文強調，在光電極中引入 TiO<sub>2</sub> 緻密層的重要性，這可以防止電子從 FTO 反向傳輸到染料分子或電解質，有效阻止電子的複合，進而提高轉換效率[2]。此外，有研究指出 TiO<sub>2</sub> 層的顆粒大小對染料敏化太陽能電池 (DSSCs) 的性能有影響[3]，這也是我主要研究的焦點。

### (三) 研究方法及步驟

#### DSSC 工作原理

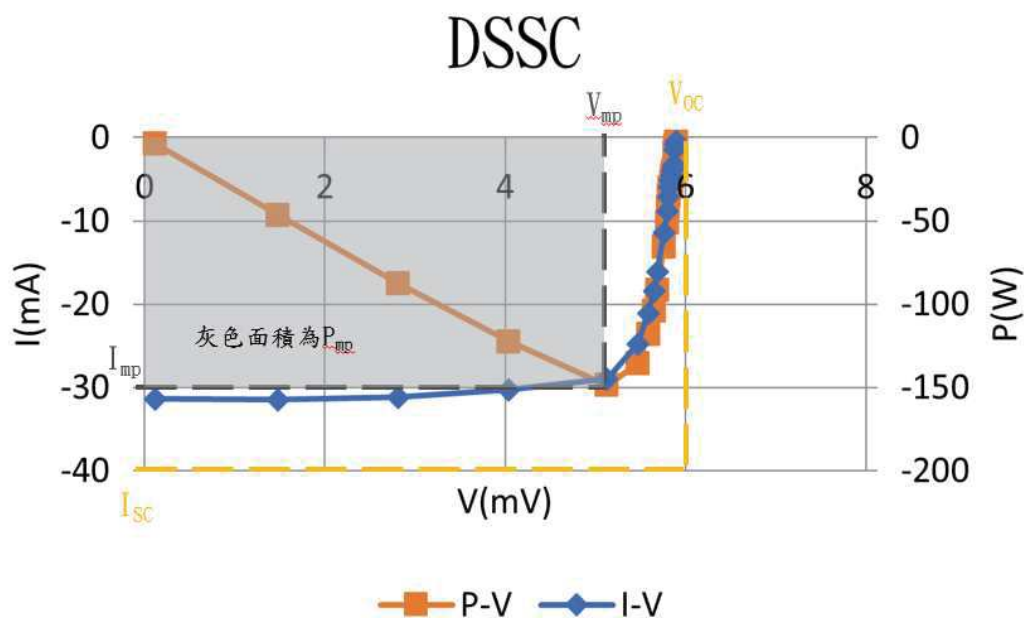
當染敏太陽能電池 (DSSC) 中的染料分子接收到陽光後，它們由基態躍遷至激發態，產生電子。隨後，這些電子將會進入到 TiO<sub>2</sub> 傳導帶，然後通過 TiO<sub>2</sub> 薄

膜傳遞至 FTO 基板，連接外部電路。由 FTO 基板傳送至對電極，染料再通過與碘離子的反應進行電子再生。最終，透過對電極的電子， $I_3^-$  還原成  $3I^-$ ，實現電解質的再生，維持整個系統的平衡。

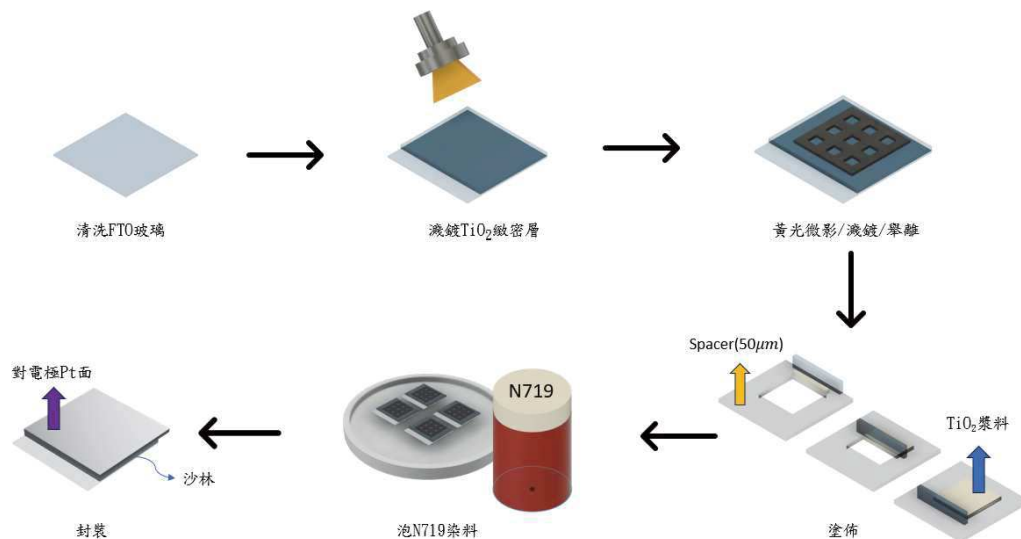
透過觀察太陽能特性曲線的圖表，我們能夠得知開路電壓 ( $V_{OC}$ )、短路電流 ( $I_{SC}$ )、最大電壓 ( $V_{mp}$ ) 和最大電流 ( $I_{mp}$ ) 等關鍵參數。圖表中灰色區域表示的是最大功率 ( $P_{mp}$ )，而填充因子 (Fill Factor) 則是黃框區域和灰色區域之比值。填充因子的計算利用了公式 (1)，其中  $P_{in}$  代表入射光強度。同時，透過公式 (2)，我們可以得到太陽能轉換效率 ( $\eta$ ) 的公式。

$$FF(\text{Fill Factor}) = \frac{P_m}{V_{oc} \times I_{sc}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\eta = \frac{P_{mp}}{P_{in}} \times 100\% \quad (2)$$



▲圖(一):太陽能特性曲線圖。



▲圖(二):DSSC 製程圖。

## 製程

### 1.黃光微影:

依序使用肥皂水、去離子水、丙酮和 IPA 利用超音波震盪清洗機各震洗五分鐘，吹乾玻璃後將耐熱膠帶黏在 FTO 玻璃一側濺鍍  $\text{TiO}_2$ ，濺鍍 1 小時，製造緻密層。沒鍍  $\text{TiO}_2$  層的一側作連接外電流的基板，作為對電極。在緻密層放上旋轉塗佈機，利用初轉和末轉均勻地旋塗正光阻劑在 FTO 上，接著將玻璃放在烤盤加熱、烤乾，玻璃利用光罩透過紫外線曝光後，用顯影劑顯出光阻結構，再次用烤盤加熱、烤乾。將光阻結構周圍貼上耐熱膠帶濺鍍 3 小時  $\text{TiO}_2$ ，之後再用丙酮舉離製造出  $\text{TiO}_2$  網狀結構。

### 2.塗佈、退火

將  $50\mu\text{m}$  厚度的 spacer 剪中空的正方形，剪好之後，將上面鍍了  $\text{TiO}_2$  的 FTO 玻璃放入固定玻璃的模型上，並用膠帶將 spacer 黏緊在固定玻璃的模型上，接著使用玻璃沾取漿料，將漿料塗在鍍了  $\text{TiO}_2$  的 FTO 玻璃上，先塗上第一層顆粒較小的  $\text{TiO}_2$  漿料，放入  $120^\circ\text{C}$  的烤箱烤 2 分鐘，再塗上第二層顆粒較大的漿料，如有超出正方形的範圍，就用棉花棒沾取丙酮，擦拭超出範圍的地方。接下來，將塗佈完成的 FTO 玻璃放入高溫爐，以  $500^\circ\text{C}$  退火 1 天。

### 3.調配染料 N719 的調配

將 59.4mg 的 N719 加入燒杯，接著在燒杯內再加入 50ml 的叔丁醇以及 50ml 的乙腈，使用 PARAFILM 封住杯口，攪拌一天，完成 N719 的調配。

### 4.泡染料

將退火完的 FTO 玻璃拿出，並且放入培養皿裡，倒入染料(N719)，並用鋁箔紙

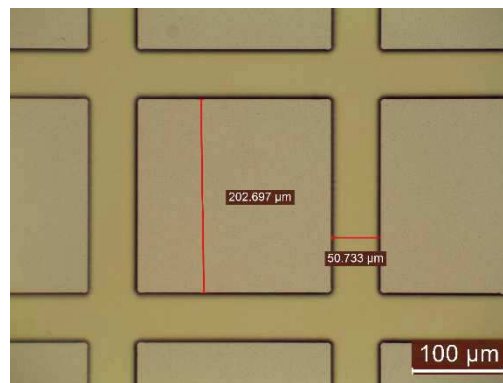
包起來，在真空蛋裡放置 1 天。

#### 5.封裝

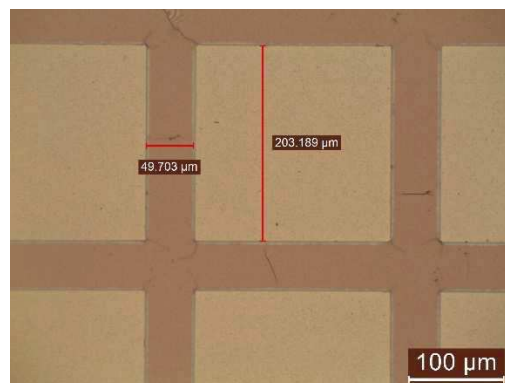
將泡完染料的 FTO 玻璃放在載台上，並使用沙林圍在 FTO 玻璃上的漿料外，滴上電解液，接著蓋上鍍了 Pt 的 FTO 玻璃，並用夾子固定，放入 220°C 的烤箱 2 分鐘。

#### 6.量測

使用太陽能光模擬器在 AM 1.5 下量測 DSSC 的 I-V 圖，將負極接在鍍了 TiO<sub>2</sub> 的 FTO 玻璃，將正極接在鍍了 Pt 的 FTO 玻璃，放在載台上，並選取照光面積為 0.04 cm<sup>2</sup> 的模型，設定起始電壓為 -1V、末電壓為 1.5V，即可開始量測。



▲圖(三):光學顯微鏡下之黃光微影結構。



▲圖(四):光學顯微鏡下之舉離法結果。

#### (四) (現有)結果及討論

▼表一:有 TiO<sub>2</sub> 緻密層和有 TiO<sub>2</sub> 緻密層加網狀結構之數據。

	V <sub>oc</sub> (V)	I <sub>sc</sub> (mA)	J(mA/cm <sup>2</sup> )	FF	η(%)
有緻密層	587.5	0.31	7.7	0.7291	3.297
緻密層加網狀結構	575	0.47	11.79	0.7155	4.852

▼表二: TiO<sub>2</sub> 顆粒大小以及層數對 TiO<sub>2</sub> 緻密層加網狀結構影響之數據。

	層數	V <sub>oc</sub> (V)	I <sub>sc</sub> (mA)	J(mA/cm <sup>2</sup> )	FF	η(%)
小顆粒	1	581.25	0.4	10.02	0.7139	4.181
大顆粒	1	575	0.47	11.79	0.7155	4.852
小顆粒 在下 大顆粒 在上	2	581.25	0.5	12.52	0.7149	5.194

#### 實驗分析

由表一看出，加了 TiO<sub>2</sub> 網狀結構的光電轉換效率會比只有單一緻密層的光電轉換效率高，可以證明加了 TiO<sub>2</sub> 網狀結構可以提升光電轉換效率，由於網狀結構可以增加表面積，進一步地讓 TiO<sub>2</sub> 漿料吸附更多的染料分子，這將進一步提高染料敏化太陽能電池的轉換效率。由表二可以得知，對於不同層數以及不同大小的 TiO<sub>2</sub> 漿料顆粒，我們發現在 TiO<sub>2</sub> 網狀結構上先塗一層小顆粒的 TiO<sub>2</sub> 漿料，再塗第二層大顆粒的 TiO<sub>2</sub> 漿料，有助於轉換效率的提升，這歸因於強烈的背向散射光和較大的表面積。

#### (五) 個人貢獻主要項目及比重

本人在實驗室的貢獻為使用 TiO<sub>2</sub> 網格結構和散射層來提高染料敏化太陽能電池的光伏轉換效率，並且研究出 TiO<sub>2</sub> 層的顆粒大小以及層數對染料敏化太陽能電池 (DSSCs) 的性能影響，試著提高轉換效率，並且會與黃家逸教授、由之學長、俊豪學長一起討論研究結果。

#### (六) 預期結果

目前研究出 TiO<sub>2</sub> 網狀結構上先塗一層小顆粒的 TiO<sub>2</sub> 漿料，再塗第二層大顆粒的 TiO<sub>2</sub> 漿料，有助於轉換效率的提升。期望未來可以試著使用不同的顆粒大小以及不同的層數，研究出最佳的比例，使得光電轉換效率能突破目前的最高紀錄。

#### (七) 結論

透過引入 TiO<sub>2</sub> 緻密層，成功地抑制了染料分子與 FTO 之間的電子和電洞再結合，減少光電流的損失，進而提升了光電轉換效率。同時，利用網狀結構的設計，增加了表面積，使更多的 TiO<sub>2</sub> 漿料有機會吸附 N719 染料，有效提升光電轉換效率。值得注意的是，不同大小的 TiO<sub>2</sub> 顆粒以及層數也對轉換效率產生影響，這歸因於強烈的背向散射光和較大的表面積。未來的研究將進一步深入，

探討使用不同大小和層數的 TiO<sub>2</sub>，以找出最佳的比例，提高太陽能電池的性能。

#### (八) 文獻參考

- [1] Gong, Jiawei, Jing Liang, and K. Sumathy. "Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Fundamental concepts and novel materials." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16.8 (2012): 5848-5860.
- [2] Sulaeman, Uyi, and Ahmad Zuhairi Abdullah. "The way forward for the modification of dye-sensitized solar cell towards better power conversion efficiency." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 74 (2017): 438-452.
- [3] Jeng, Ming-Jer, et al. "Particle size effects of TiO<sub>2</sub> layers on the solar efficiency of dye-sensitized solar cells." *International Journal of Photoenergy* 2013 (2013).
- [4] Venkatesan, Shanmuganathan, et al. "Tandem dye-sensitized solar cells with efficiencies surpassing 33% under dim-light conditions." *Chemical Engineering Journal* 446 (2022): 137349.

**Bi<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> 薄膜結構演變、電性和磁性之研究**  
**Structural evolution, electrical and magnetic properties of**  
**Bi<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> polycrystalline films**

項諱苙(S10210013)\*

指導教師姓名：王昌仁及張晃暉 老師

\*Email: [s10210013@thu.edu.tw](mailto:s10210013@thu.edu.tw)

**摘要**

BiFeO<sub>3</sub> 為一種多鐵性材料，由於其在室溫上具有優異的鐵電和鐵磁行為，已受廣大關注。以錒系元素適量取代易揮發之 Bi 可有效抑制雜相和氧空缺等缺陷的形成，而降低漏電流、增強鐵電性。Eu 離子具高磁矩且離子半徑與 Bi 離子相近，因此適量 Eu 之置換可有助於抑制漏電及增強鐵電、提高鐵磁性與電儲能性質。本計畫將以脈衝雷射沉積 (PLD) 鍍製 Eu 摻雜的 Bi<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> (x=0-0.5; BEFO) 薄膜於玻璃基板上，期能獲得良好的鐵電性及改善漏電、提升鐵磁性，以及 ES 性質。並將透過改變沉積溫度和鍍源雷射波長，探討這些因子對 BEFO 薄膜的晶體結構、多種電性以及磁性的影響，終能優化這些特性、了解這些因子對特性之影響、探討其機制。

**研究計畫內容**

**(一) 研究動機與研究問題**

本研究中所使用的 BiFeO<sub>3</sub> (BFO) 為一種在室溫下同時具有鐵電性以及反鐵磁性之多鐵材料，而在多鐵材料中的電域及磁域是可以共存的[1]。由於 BiFeO<sub>3</sub> (BFO) 其優異的鐵電 (FE) 性與特殊磁性行為而有高度應用於鐵電記憶體與自旋電子元件之潛能。此外，摻雜稀土 (RE) 元素會使結構從菱面體畸變成偽立方、再至正交晶系。此多元相變化可預期有豐富之電性變化：由 FE 提升後，再轉變為反鐵電 (AFE) 行為，即雙 P-E 磁滯迴線的特徵。Eu 離子具高磁矩且離子半徑與 Bi 離子相近，因此適量 Eu 之置換可有助於抑制漏電及增強鐵電與鐵磁性。

反鐵電行為對於電儲能性質 (ES) 應用具有很大的潛力，因為它可能在 AFE 狀態下具有大的飽和極化量 (P<sub>S</sub>)、較小的剩餘極化量 (P<sub>r</sub>)，而有高儲存能量密度、低能量損耗與高效益。經過 Zhang 團隊[2]使用第一性原理，Tm、Sm 和 Gd 參雜可表現出良好的能量儲存密度 (ESD)，Eu 的離子半徑剛好介於兩者之間，因此 Eu 置換可被期望有助於獲得良好 ES 性質。

本計畫將鍍製 Eu 摻雜的 Bi<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> (x=0-0.5) 薄膜於玻璃基板上，期能獲得良好的鐵電性及改善漏電、提升鐵磁性，以及 ES 性質。並將透過改變沉積溫度和鍍源雷射波長，探討這些因子對 BEFO 薄膜的晶體結構、多種電性以及磁性的影響，終能優化這些特性與了解這些因子對特性之影響及其機制。

**研究問題**

**1. 薄膜在不同溫度下生長的結構、表面形貌與電性：**

研究不同成長溫度 (450-700 °C) 下，製備出厚度 (50-300 nm) 之 BEFO 薄膜所生成的晶體結構與表面形貌。

**2. Eu 含量對薄膜結構、表面形貌和電性之影響：**

研究在 Bi<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> 內摻雜不同濃度之 Eu，對薄膜的結構、表面形貌和

電性之影響。

### 3. 不同鍍源雷射波長對薄膜結構、表面形貌和電性之影響：

因不同波長之脈衝雷射激發機制異同，進而可能造成沉積後之薄膜有不同的結構或微結構、表現形貌和電性，本研究將分析不同波段的脈衝雷射對薄膜各項性質之影響。

### 4. 不同沉積速率對薄膜結構、表面形貌和電性之影響：

因不同沉積速率對其相形成與應力有所影響，本部分將深入探討不同沉積速率對薄膜各項性質之影響。

## (二) 文獻回顧與探討

### 1. 多鐵性：

在稀土 (RE) 取代的鈣鈦礦  $\text{BiFeO}_3$  中發現，從鐵電菱方相到正交相的結構轉變表現出雙極化滯後曲線和顯著增强的機電效能，這與 RE 摻雜劑種類無關。使用基於第一性原理的計算，可探索  $\text{BiFeO}_3$  的能量密度，並提出雙電滯迴線的起源及伴隨的壓電係數的增强是電場誘導的從順電正交相到極性菱形相的轉變 [3]。

在2010年，由Zhongqiang Hu團隊[4]利用脈衝雷射沉積法(PLD)，製備出 $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$  ( $x=0-0.30$ )，由結果顯示， $x \leq 0.10$  樣品結構為菱面體 $R3c$ ，對於 $x \geq 0.20$  的樣品，證實了斜方  $Pbnm$  的結構。然而， $R3c$  和  $Pbnm$  對稱結構在  $x=0.15$  中共存，其中大部分為菱形  $R3c$  相。這顯示同形相界可能存在於  $0.15 \leq x \leq 0.20$  的小範圍內。細化後的晶格參數與 Eu 含量  $x$  的函數關係如圖 2-1 所示。

圖 2-2 顯示了在 10 kHz、約 560 kV/cm 的外加電場下測量的 BEF 薄膜的極化磁滯 (P-E) 迴線。可以觀察到Eu摻雜使薄膜的鐵電性能發生顯著變化。純 BFO 薄膜具有橢圓形 P-E loop，這是由薄膜的高洩漏電流引起的。在  $X=0.05$ 、 $0.10$  和  $0.15$  的薄膜中觀察到具有類似矩形形狀的典型 P-E loop，顯示這些薄膜具有良好的鐵電性能。在  $\text{Bi}_{0.90}\text{Eu}_{0.10}\text{FeO}_3$  薄膜中獲得了飽和良好的類矩形 P-E loop。然而， $X \geq 0.20$  的薄膜的 P-E 環變成線性形狀，而  $P_r$  值急劇下降至接近零，這意味著這些薄膜中自發性極化的消失。這些結果與上面討論的結構分析一致，顯示  $X \leq 0.15$  的薄膜的晶體結構分別為極性  $R3c$  和  $X \geq 0.20$  的薄膜的晶體結構為非極性  $Pbnm$ 。

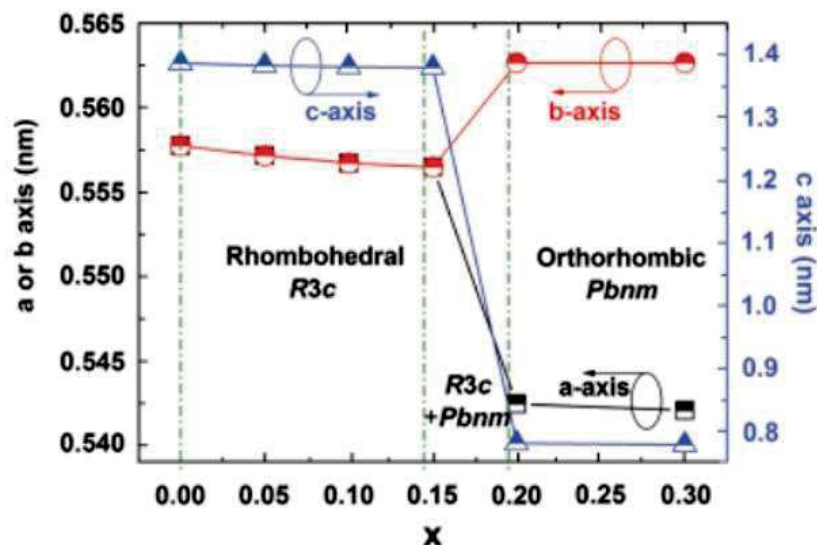


圖2-1 BEFO陶瓷的細化晶格參數與 Eu 含量  $x$  的關係 [4]



$\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$  薄膜的磁滯曲線如圖 2-3 所示，所有薄膜都具有弱鐵磁性。插圖顯示隨著  $x$  的增加， $M_s$  先增加，後減少，在  $x=0.10$  時給出最大值  $3.5 \text{ emu/cm}^3$ 。 $M_s$  隨著  $x$  在  $0 < x < 0.10$  範圍內的增加而增加。觀察到  $x=0.10$  時薄膜的最佳鐵磁性能，這可能歸因於由於  $\text{Eu}$  的適當取代而導致的螺旋自旋調製的取代誘導抑制。然而，當  $x$  超過  $0.15$  時，從  $R3c$  到  $P6mm$  的結構轉變可能會破壞與  $R3c$  對稱性相關的自旋排列，惡化鐵磁性並導致  $M_s$  急劇下降。

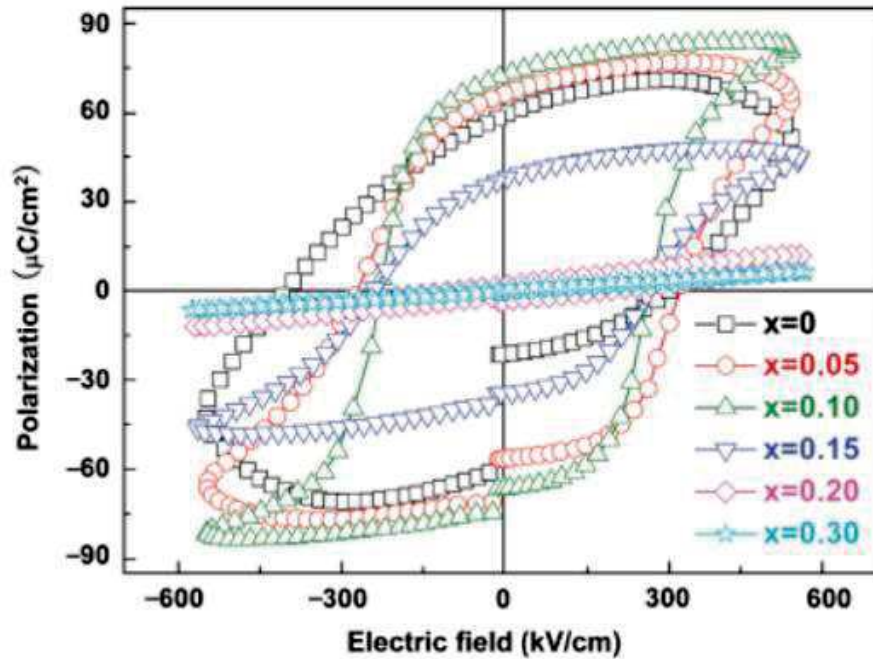


圖2-2 BEFO 薄膜的P-E磁滯迴線。[4]

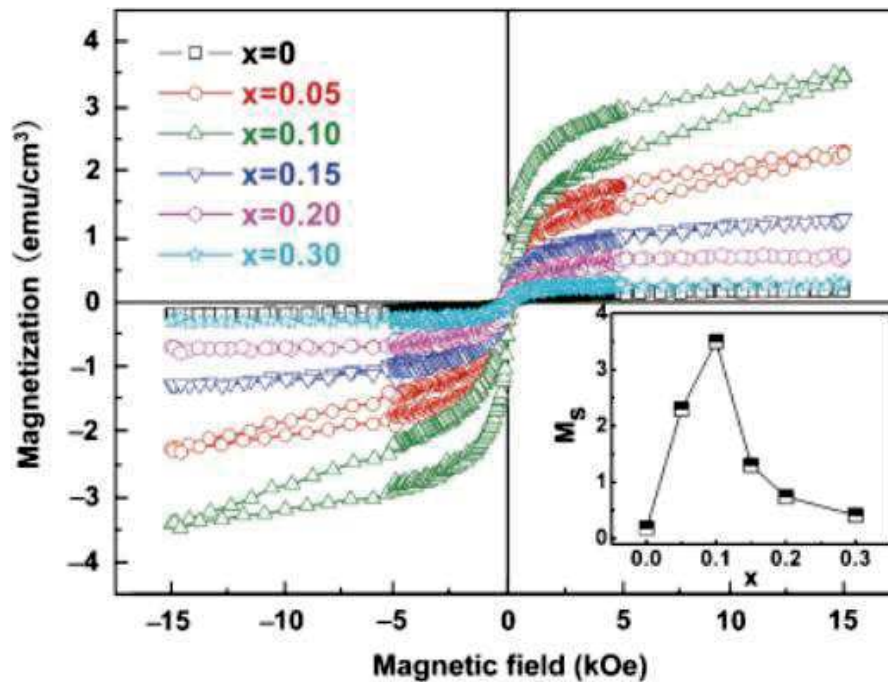


圖2-3  $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$  薄膜的磁滯曲線 [4]

表(一) 已報導BRFO之多鐵性一覽表。

Composition	Method	$2P_r$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	$E_c$ (kV/cm)	$M_s$ ( $\text{emu}/\text{cm}^3$ )	Ref.
$\text{Bi}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{FeO}_3$	PLD	70.1	300.0	2.3	[4]
$\text{Bi}_{0.90}\text{Eu}_{0.10}\text{FeO}_3$	PLD	74.0	250.0	3.5	[4]
$\text{Bi}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{FeO}_3$	PLD	35.8	265.0	1.4	[4]
$\text{Bi}_{0.90}\text{Eu}_{0.10}\text{FeO}_3$	Bulk	21.9	14.5		[5]
$\text{Bi}_{0.91}\text{Sm}_{0.09}\text{FeO}_3$	Sol-Gel	140.0	670.0	7.3	[6]
$\text{Bi}_{0.90}\text{Gd}_{0.10}\text{FeO}_3$	Sol-Gel	20.0	96.0	5.3	[7]

## 2. 能量儲存密度：

通過將鐵電  $\text{BiFeO}_3$  (BFO) 調整為反鐵電或弛豫的設計有很大的應用前景，特別是高電場下的大極化量。Zhang團隊[2]使用第一性原理，預測各種元素和稀土替代含量可系統地調節反鐵電相的穩定性，從而進一步提高能量密度和其效率。

透過計算出的 P-E 曲線，可以計算出在四個場方向下改變成分的每個 BRFO 的儲能密度和效率。為了最好地說明變化，將  $W$  繪製為熱圖，如圖 2-4 所示。先關注性質相似的 [001] 和 [100] 欄位，每個 BRFO 都表現出隨  $x$  較高而單調增加的  $W$ ，但半徑小於 Dy 的稀土除外，其中 AFE 到 FE 的轉變可能不會在擊穿場發生。比較不同的 BRFO，La 和 Tm 取代由於離子半徑太大或太小而具有明顯更小的  $W$ 。

計算出的效率  $\eta$  如圖 2-5 所示。 $x$  和稀土元素的行為與  $W$  的行為明顯不同。與  $W$  相比， $\eta$  隨著稀土原子序數的增加而減少；因此，這表明在選擇稀土元素和成分時需要考慮  $W$  和  $\eta$  之間的平衡。關於場方向，實際上取決於基板的晶體取向， $W$ 和 $\eta$ 都顯示 [111] 場的整體表現比 [110] 場的表现差，而 [001] 和 [100] 場的表现較差。

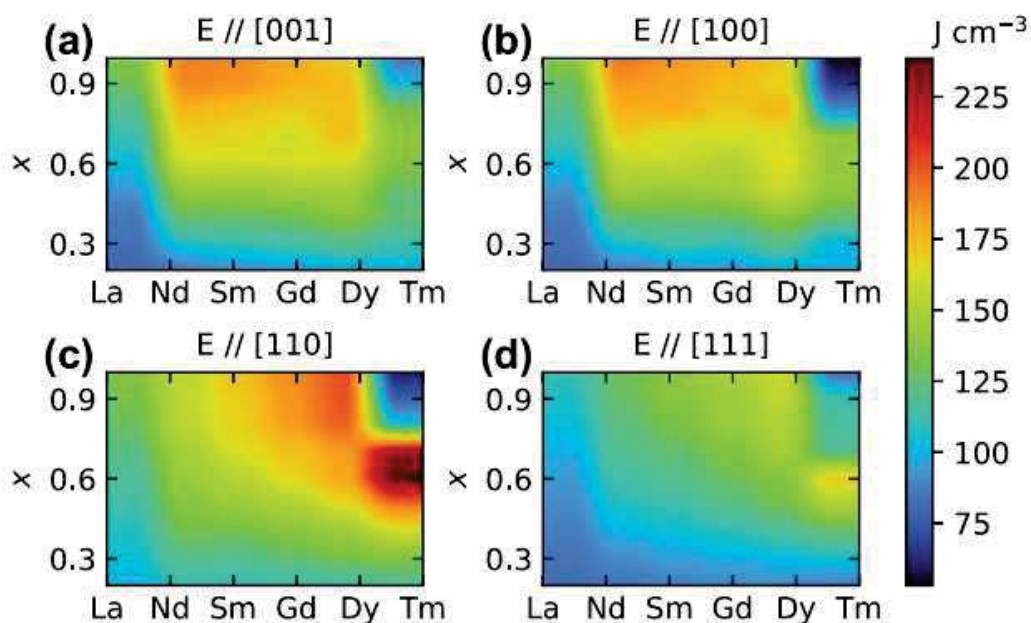


圖2-4 計算出不同成分 ( $x=0.2-1.0$ ) 的  $\text{Bi}_{1-x}\text{R}_x\text{FeO}_3$  ( $\text{R}=\text{La}$ 、 $\text{Nd}$ 、 $\text{Sm}$ 、 $\text{Gd}$ 、 $\text{Dy}$  或  $\text{Tm}$ ) 固溶體在四種不同電場方向下的能量密度，即(a) [001] (b) [100] (c) [110] (d) [111]。[2]

與其他材料比較，如表(二)所示，每種BRFO固溶體實現的最高能量儲存密度(W)和相應的效率( $\eta$ )，並與其他介電薄膜（包括 FE、AFE、弛豫器[8]和超順電弛豫器[9]）進行比較。R 從 La 到 Tm，趨勢是W增加（從 136 提高到 239 J/cm<sup>3</sup>），而相應的  $\eta$  減少（從89%降低到80%）。值得注意的是所列情況具有不同的最佳成分和電場方向。例如，當 E 從 [001]（或 [100]）變為 [110] 時，最佳x減小，這意味著這些因素會大幅影響儲能性能。

為理解上述趨勢的起源，簡化公式表示W和 $\eta$ [9]，假設 AFE 和 FE 狀態的介電常數相同，並且兩種狀態之間的突然轉變，如圖 2-5 所示，其中  $P_{FE}^0$  是 FE 相位外推到 E=0 的剩餘極化， $\chi$  為介電常數， $E_{down}$ 、 $E_{up}$  和  $E_{max}$  分別是 FE 到 AFE、AFE 到 FE 和最大場。 $P_{FE}^0$ 和  $\chi$  可以通過二次擬合提取到 FE 狀態的 P-E 曲線（有效哈密頓量預測  $\chi$  的非線性場依賴性），其中 P 隨著 E 場逐漸減小。這個公式表明改善 W 需要大 $P_{FE}^0$ 、大  $E_{down}$ 、大 $\chi$ 、高  $E_b$ 。

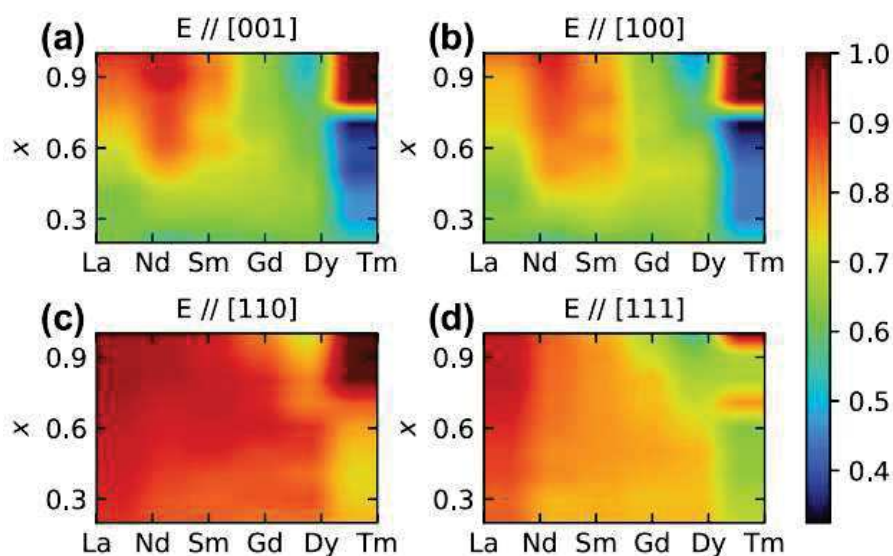


圖2-5 不同成分 ( $x=0.2-1.0$ ) 的  $Bi_{1-x}R_xFeO_3$  ( $R=La、Nd、Sm、Gd、Dy$  或  $Tm$ ) 固溶體在四種不同電場方向下的計算效率，即 (a) [001]、(b) [100]、(c) [110]、(d) [111]。[2]

表(二) BRFO 固溶體與其他最佳介電薄膜的儲能性能比較。[2]

	$W$ (J cm <sup>-3</sup> )	$\eta$ (%)	$E_b$ (MV cm <sup>-1</sup> )
PLZST	56	~44	3.7
PLZT	85	65	4.5
Hf <sub>0.3</sub> Zr <sub>0.7</sub> O <sub>2</sub>	46	51	4.5
0.25BFO-0.75STO	70	68	4.5
0.25BFO-0.3BTO-0.45STO	112	80	4.9
0.3BSFO-0.7BTO	152	~78	5.2
(Bi,La)FeO <sub>3</sub> ( $x=1.0, E//[001]$ )	136	89	4.37
(Bi,Nd)FeO <sub>3</sub> ( $x=1.0, E//[001]$ )	190	90	4.37
(Bi,Sm)FeO <sub>3</sub> ( $x=1.0, E//[001]$ )	188	81	4.37
(Bi,Gd)FeO <sub>3</sub> ( $x=1.0, E//[110]$ )	188	83	4.37
(Bi,Dy)FeO <sub>3</sub> ( $x=0.9, E//[110]$ )	201	77	4.37
(Bi,Tm)FeO <sub>3</sub> ( $x=0.6, E//[110]$ )	239	80	4.37

表(一)為目前各國國際團隊所報導之BEFO電性與磁性一覽表。如表可知，發展迄今BEFO膜雖展現良好之鐵電性，但仍低於Sm與Dy參雜之BiFeO<sub>3</sub>膜，此可能與其製程，所產生的缺陷導致漏電有關。若以本實驗室過去之經驗製成奈米晶薄膜則有機會具有良好多鐵性。另一方面，在表(二)儲能性能比較中，Tm雖表現出最佳的儲能性能，但Eu的離子半徑與Bi的離子半徑接近，因此在Eu置換Bi的情況下，期望能夠獲得良好的儲能特性。因此，本計畫將以Eu取代Bi期能改善漏電，並希望能獲得良好的鐵電性及提升鐵磁性與ES性質。

### (三) 研究方法及步驟

本實驗以玻璃為基板，於其上鍍20nm厚之Pt膜作為底層與底電極，再利用Eu摻雜BiFeO<sub>3</sub>作為靶材，利用脈衝雷射沉積法(PLD)將Bi<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>(x=0-0.5)沉積於20 nm厚Pt的玻璃基板上。其中O<sub>2</sub>工作壓力為30 mTorr，流量為2.0 (sccm)，並且450-700 °C下，透過調整脈衝雷射功率、雷射發數和鍍製時間來固定樣品厚度，最後再鍍製50nm厚的Pt頂層電極。

樣品鍍製完成後，首先利用XRD量測晶體結構，再利用 TF-2000量測樣品鐵電性，最後利用AFM量測其表面粗糙度及晶粒尺寸。

#### 1. 脈衝雷射沉積法(PLD)：

設定脈衝雷射參數（能量、發數、頻率）以及工作壓力、通入氣體和溫度。

#### 2. X 光繞射分析儀(X-ray Diffraction)：

量測薄膜的晶體結構。

#### 3. 鐵電分析儀(TF-2000)：

分析薄膜的鐵電特性。

#### 4. 原子力顯微鏡(AFM)

用來測量薄膜厚度進而推算出鍍率以及觀察表面形貌。

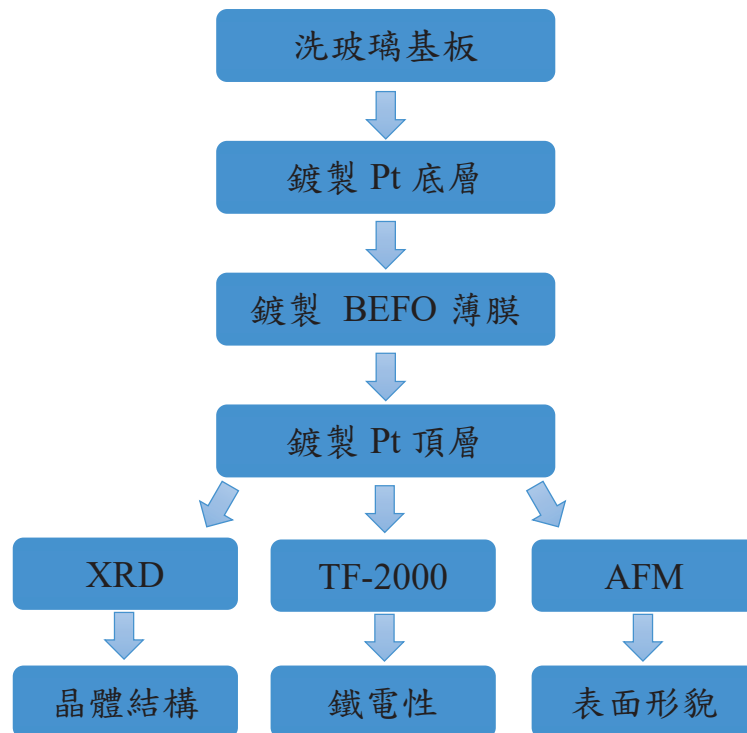


圖3-1 實驗流程圖

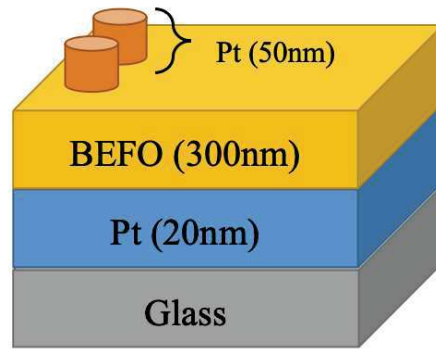


圖 3-2 實驗之膜層結構示意圖

#### (四) 初步實驗結果與討論

##### 1. $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$ ( $x=0-0.15$ ) 薄膜結構與電性之研究

研究了溫度為 $500^\circ\text{C}$ 時， $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$  ( $x=0.00-0.15$ ) 薄膜的結構。在圖4-1中，XRD分析顯示出強Pt (111)，這種結晶良好的Pt底部電極可能有助於BEFO膜的高品質生長。當Eu濃度增加後，BEFO(001)繞射峰強度隨著濃度增加而變強，並且BEFO(110)向大角度偏移。

BEFO薄膜的極化(P)-外電場(E)曲線如圖4-2所示。所有研究樣品都發現了典型的鐵電環路。隨著Eu含量的增加，剩餘極化( $2P_r$ ) 從  $x=0$  時的  $39 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  增加到  $x=0.05$  時的最大值  $208.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，然後下降到 $x=0.10$ 和 $0.15$ 時的  $46.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  和  $78.8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。 $x=0.05$  的樣品獲得了較高的剩餘極化。

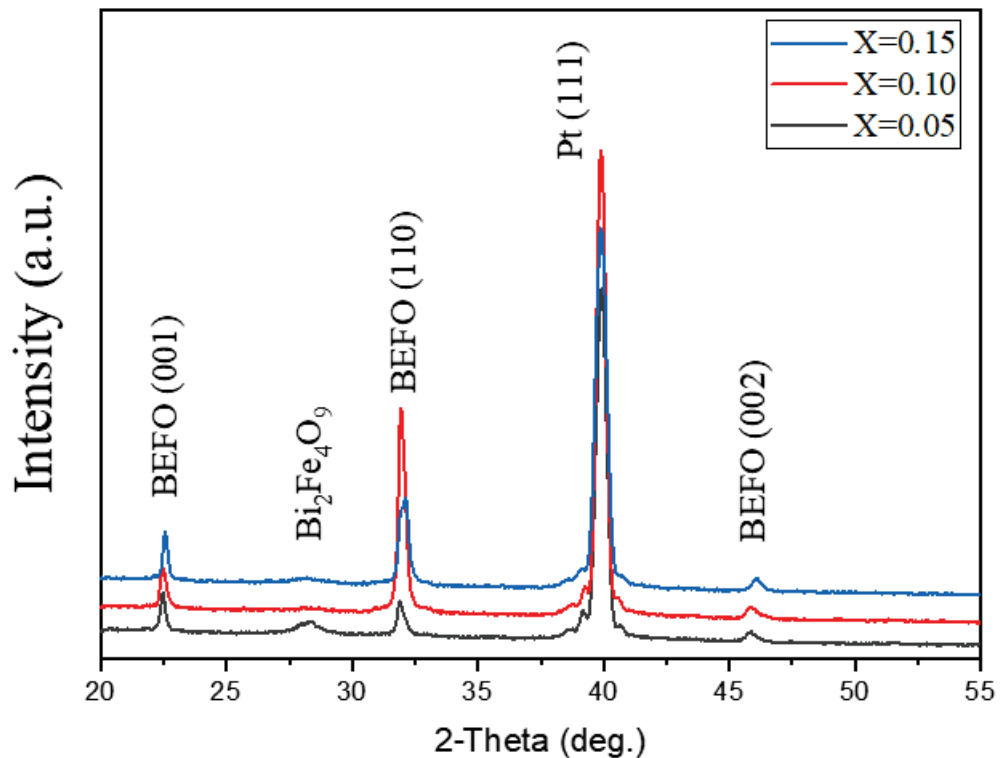


圖4-1  $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0-0.15$ ) 多晶薄膜 $500^\circ\text{C}$ 下之XRD圖。

BEFO 薄膜的M-H曲線如圖4-3所示。對於 $x = 0.05-0.15$ 的樣品，發現具有 $7.8-16.0 \text{ emu/cm}^3$ 的典型鐵磁行為，且 $M_s$ 隨著Eu含量的增加而增加。大的 $M_s$ 可能與 $\text{Eu}^{3+}$ 的大磁矩有關。此外，如果用Eu取代來抑制BFO中具有弱反鐵磁性的八面體鐵氧體的螺旋自旋，則BEFO薄膜將轉變為鐵磁性，有助於提高 $M_s$ 。

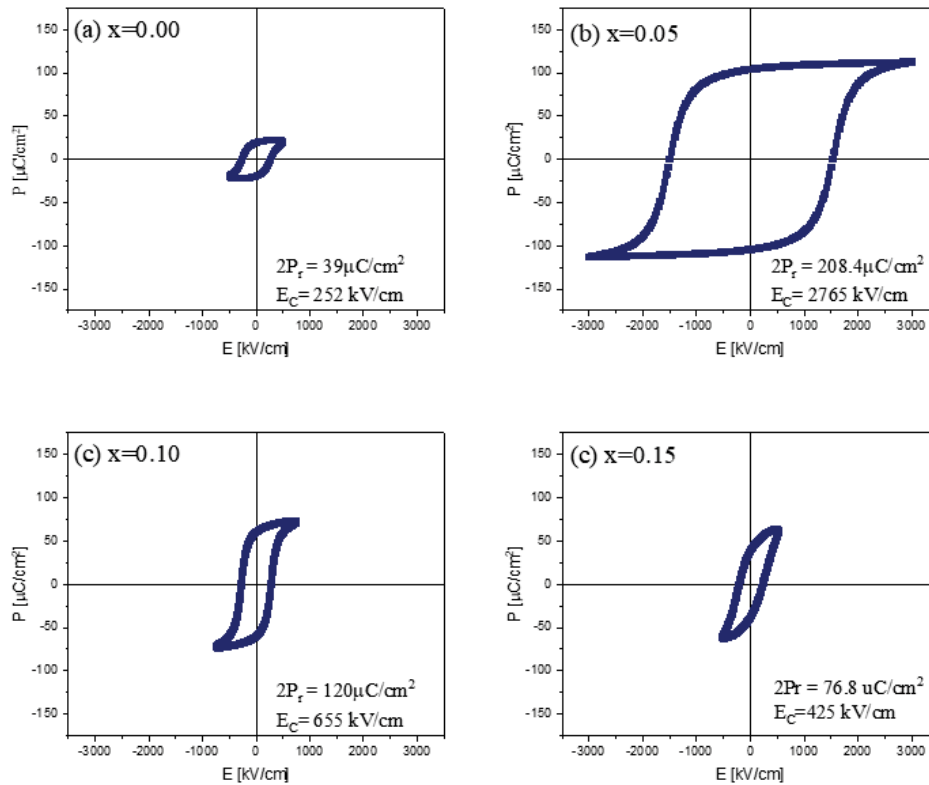


圖4-2  $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$  ( $x=0-0.15$ ) 多晶薄膜 $500^\circ\text{C}$ 下之P-E曲線圖  
(a)  $x=0.00$  (b)  $x=0.05$  (c)  $x=0.10$  (d)  $x=0.15$ 。

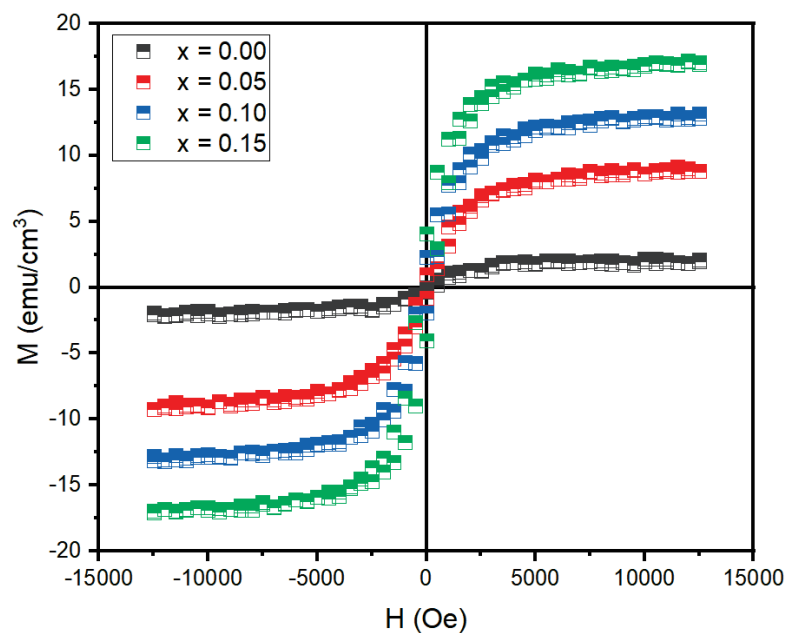


圖4-3  $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$  ( $x=0-0.15$ ) 之M-H 曲線圖。

## (五) 預期結果

- 1. 薄膜在不同溫度下生長的結構、表面形貌與電性：**  
研究不同成長溫度（450~700 °C）下，製備出厚度(50-300 nm)之BEFO薄膜所生成的晶體結構與表面形貌，在這種設計下期望找到最佳化的成長溫度。
- 2. Eu含量對薄膜結構、表面形貌和電性之影響：**  
研究在 $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$  ( $x=0-0.5$ )內摻雜不同濃度之Eu，對薄膜的結構、表面形貌和電性之影響，期望找到最佳的Eu參雜比例。並了解Eu參雜量與結構及微結構之關聯性，與其特性之影響。
- 3. 不同鍍源雷射波長對薄膜結構、表面形貌和電性之影響：**  
因不同波長之脈衝雷射激發機制異同，進而可能造成沉積後之薄膜有不同的結構或微結構、表現形貌和電性，本研究將分析不同波段的脈衝雷射對薄膜各項性質之影響，期望找到最佳的波長，並了解其成長機制。
- 4. 不同沉積速率對薄膜結構、表面形貌和電性之影響：**  
因不同沉積速率對其相形成與應力有所影響，本部分將深入探討不同沉積速率對薄膜各項性質之影響，在這種設計下期望找到最佳化的沉積速率，並了解其物理機制。

## (六) 參考文獻

- [1] D. Khomskii et al., Physics 2, 20 (2009).
- [2] Yehui Zhang et al., Physical Review Materials L051401(2022).
- [3] B. Ma et al., J. Mater. Sci. 269279 (2015).
- [4] Zhongqiang Hu et al., Journal of the American Ceramic Society (2010).
- [5] P. Uniyal et al., J. Appl. Phys. 105, 07D914 (2009).
- [6] Xue Xu et al., Ceramics International, 0272-8842 (2013).
- [7] HZ Chen et al., Journal of Magnetism and Magnetic Materials,381, 127-130 (2015).
- [8] H. Pan et al., Science 365578 (2019).
- [9] Daisuke Kan et al., ADFM, 200902017 (2010).

# 自動標記大腦影像區域演算法

作者：陳蒨筠

指導教授：施奇廷 教授

Email: [ctshih@thu.edu.tw](mailto:ctshih@thu.edu.tw)

## 摘要

旨在開發一套專為 X 光照片設計的圖像分類和特徵標記程式，用了多種先進技術，包含卷積神經網絡 (CNN) 用於深度學習和圖像分類，局部二值模式 (LBP) 專注於圖像紋理的特徵提取，以及自編碼器 (AutoEncoder) 用於深層特徵的提取。這些技術共同作用，使程式能夠在每個特徵明顯的區域精確地標記，從而提供醫生和使用者一個直觀且高效的分類結果，顯著增強 X 光圖像的診斷準確性和效率。

## 研究計畫內容

### (一) 研究動機與研究問題

**研究動機：**隨著醫學影像技術的持續進步，X 光照片已成為醫生評估患者狀態的核心工具。然而，要從 X 光照片中精確地識別和標記關鍵特徵仍然是一項挑戰。一套能夠自動識別和標記 X 光圖像中關鍵特徵的程式，將為醫學界帶來革命性的變革，提高診斷的速度和準確性。

**緣由或歷史背景：**近年來，深度學習技術，尤其是卷積神經網絡 (CNN)、局部二值模式 (LBP) 和自編碼器 (AutoEncoder)，在圖像識別和分類領域取得了顯著的進展。這些先進的技術提供了強大的工具，可以從複雜的 X 光圖像中提取有用的信息。

**驗證的物理原理：**X 光照片的識別和標記基於其物理特性，即 X 光透過不同組織和物質時的吸收特性。這些特性在圖像中呈現為明暗度的差異，透過先進的圖像處理和機器學習技術，我們可以有效地識別和標記這些差異。

**對於物理的知識與應用的重要性：**深入理解 X 光照片的物理原理是實現精確識別和標記的關鍵。這不僅確保了識別結果的準確性，而且還為醫生提供了可靠的診斷依據。

**目前此領域之研究進展與此研究預期結果：**目前，在醫學影像分析領域，



成大團隊所開發的"MedCheX"人工智慧影像分析系統已經成為了一個令人矚目的創新。其最大的特色在於其高效的雲端處理能力。當醫護人員上傳 X 光照片至系統時，"MedCheX"能夠在短短一秒鐘內進行自動的圖像分類和特徵標記。這意味著系統不僅可以迅速辨識出 X 光影像中的關鍵特徵，還能對這些特徵進行明確的標記，使醫生能夠迅速、直觀地獲得診斷信息。考慮到"MedCheX"在全球的廣泛應用和卓越表現。

## (二) 文獻回顧與探討

果蠅大腦作為昆蟲神經科學的核心研究對象，近年來受到廣泛關注。透過先進的影像技術，研究人員成功對近 1.3 萬個果蠅神經元進行了深入分析，並成功重建了其神經連接圖<sup>[1]</sup>。該神經連接圖顯示果蠅的神經網絡不僅具有明確的層次結構和小世界特性，還由五個不同的功能模組組成，這些模組分別專注於感官模態（包括嗅覺、機械聽覺和兩種視覺）以及前運動中心。此外，研究還深入探討了其豐富的俱樂部組織、大腦中的迴路結構，以及在行為過程中的信息流動。令人驚訝的是，儘管果蠅與哺乳動物在演化上存在巨大差異，但果蠅大腦的整體組織結構與哺乳動物的大腦具有顯著的相似性。這一研究不僅深化了我們對昆蟲大腦信息處理和傳遞的認識，而且為比較其他物種的大腦結構和功能奠定了基石。此外，這項工作還對於揭示神經系統如何支持複雜行為以及對大腦疾病的研究具有深遠的啟示意義。

自動化神經元分割技術，以實現更完整的神經連接圖建構。具體而言，開發了一項稱為 NeuroRetriever 的算法<sup>[2]</sup>，專為在成人果蠅大腦中自動、無偏見地分割單一神經元而設計。該算法運用高動態範圍閾值法，能夠精準地分割基於分支特定結構特徵的單一神經元的三維形態。這項研究的成果顯示，透過 NeuroRetriever 技術，我們成功自動分割出成人果蠅大腦中的 28125 個獨立神經元，同時通過人工分割進行了驗證。NeuroRetriever 的自動化工具在大幅提升單個神經元的 3D 重建速度的同時，也為構建完整神經連接圖提供了有效支援。在神經元自動分割領域，NeuroRetriever 算法的引入帶來了革命性的進展。該算法以高動態範圍閾值法進行神經元分割，不僅極大提高了分割的精確性，同時極大提升了神經元 3D 重建的效率，為神經科學研究提供了強大的工具。

探討了使用同步輻射技術<sup>[3]</sup>於大腦成像的全面研究。重點放在利用先進的 X 射線成像方法，如相位對比成像和電腦斷層掃描，以取得大腦結構和功能的精細圖像。<sup>[3]</sup>特別強調了在處理龐大數據時所面臨的挑戰，同時也深入探討了這些先進技術在神經科學中的應用前景。此外，報告亦涵蓋了技術

發展的未來趨勢，包括成像設備和數據處理的進步，以及這些技術在神經科學研究中的具體應用方向。近年來，隨著大腦成像技術的持續進步，特別是透過 X 射線成像技術的相位對比和電腦斷層掃描，研究者已能獲得前所未有的大腦高解析度影像。這些技術的引進不僅拓寬了神經科學的研究視野，同時也為醫學診斷和治療帶來了深遠的影響。

深度卷積神經網絡 (CNN) 在圖像分類領域的應用<sup>[4]</sup>，追溯了其從早期發展到近期深度學習系統的過程。涵蓋了 CNN 的早期成功，以及在深度學習復興中的作用，並特別強調了對普及 CNN 所作出的貢獻的代表性作品。文中還總結了近年來對 CNN 進行的多種改進嘗試，介紹了當前 CNN 技術的趨勢和所面臨的挑戰。深度學習在圖像處理領域的成功應用展現了顯著的效果，其中深度卷積神經網絡 (CNN) 作為最先進的圖像分類技術之一，已在各種場景中被廣泛運用。其獨特的架構和訓練方法使得 CNN 在圖像識別和分類方面取得了前所未有的高準確度。

詳細探討圖像處理系統中特徵提取的方法<sup>[5]</sup>，尤其聚焦於字符識別應用中的特徵提取技術。文中涵蓋了局部和全局特徵，以及諸如模板匹配、形變模板和單元圖像變換等多種特徵提取方法。強調了在字符識別應用中，選擇合適的特徵提取方法對於提高識別效率和準確性的關鍵性。這篇文獻為理解和應用不同特徵提取技術提供了全面的視角。在圖像處理中，特徵提取是一個不可或缺的核心環節，而選擇適當的特徵提取方法直接影響圖像識別的最終結果。這份文獻特別聚焦於字符識別，探討了多種特徵提取技術的細節，同時強調了在應用中精心挑選特徵的重要性。

以果蠅大腦神經連接圖的分析<sup>[1]</sup>作為參考，為我們展現了大腦信息流動的結構和功能的重要性。接著，NeuroRetriever 算法則為神經元 3D 重建提供了一種自動化的解決方案<sup>[2]</sup>，極大地提高了效率和準確性。而使用同步輻射技術<sup>[3]</sup>強調了 X 射線成像技術在大腦成像中的潛力，能夠帶來更深入和精確的結果。

此外，還分別探討了深度卷積神經網絡<sup>[4]</sup>在圖像分類和特徵提取中<sup>[5]</sup>的應用。這些先進的技術為您的研究提供了強大的工具，尤其是在圖像分類和特徵分析方面。

### (三) 研究方法及步驟

首先採用圖像分割技術將輸入的 X 光圖片細分為多個小塊。這個步驟是為了確保每一個小區域都能夠充分捕捉到圖像中的關鍵特徵，從而為後續的

分析和處理提供堅實的基礎。

接著，在每一個已分割的小塊上進行深入的特徵分析。這包括了利用如局部二值模式 (Local Binary Pattern) 等的特徵提取技術。通過這些技術，可以更加精確和詳盡地描述每個小區域的視覺特性，從而為後續的分類和識別過程提供豐富的特徵數據。

從每個小塊中提取的特徵，進一步生成特徵向量。這些向量會包含關於圖像區域特性的關鍵信息，有助於後續的分類過程。

在分類階段，使用了使用 K-means 或其他類似的分群方法，對特徵向量進行分類。K-means 是一種常用的非監督式學習方法，能夠根據特徵向量的相似性將其分為不同的群組或類別。

最後，經過分類的結果將被映射回原始的 X 光圖像，並在相應的位置上進行標記。這種視覺化的標記方式能夠直觀地展示出圖像中各個區域的主要特徵和性質，從而使使用者能夠更直觀、更迅速地理解和解讀整個圖像的內容。

#### (四) 預期結果

1. 地圖形式的視覺化：期望將最終的分類結果以一種類似地圖形式呈現在原圖上。這不僅能清晰地顯示出圖像中的各種特徵，而且提供了一個直觀的方式，讓使用者能夠迅速地理解圖像的內容。
2. 分類的直觀性和一致性：希望分類結果不僅直觀易懂，而且在不同的圖片中能夠產生一致的結果。這意味著相似的特徵在不同的圖片中應該被標記為相似的模式。
3. 高度的可靠性和穩定性：不論面對何種類型的圖片，我們都希望分類系統能夠確保其可靠性和穩定性，提供持續且準確的分析結果。

潛在貢獻：預期能夠大幅提升圖像分析的自動化水平和準確性。這不僅對於學術研究具有重大的意義，也對於實際應用場景中的圖像處理和分析帶來了深遠的影響。

#### (五) 參考文獻

1. Shih, C.T., et al., *Connectomics-based analysis of information flow in the Drosophila brain*. *Curr Biol*, 2015. **25**(10): p. 1249-58.
2. Shih, C.T., et al., *NeuroRetriever: Automatic Neuron Segmentation for Connectome Assembly*. *Front Syst Neurosci*, 2021. **15**: p. 687182.
3. Stampfl, A.P.J., et al., *SYNAPSE: An international roadmap to large brain imaging*. *Physics Reports*, 2023. **999**: p. 1-60.

4. Rawat, W. and Z. Wang, *Deep Convolutional Neural Networks for Image Classification: A Comprehensive Review*. *Neural Comput*, 2017. **29**(9): p. 2352-2449.
5. Kumar, G. and P.K. Bhatia, *A Detailed Review of Feature Extraction in Image Processing Systems*, in *2014 Fourth International Conference on Advanced Computing & Communication Technologies*. 2014. p. 5-12.

## 相位與灰階值關係 Phase shift vs gray level

劉子菲(s10210021)

東海大學應用物理系

指導教授: 林宗欣 教授

\*Email: [s10210021@thu.edu.tw](mailto:s10210021@thu.edu.tw)

### 摘要

本次專題實驗利用空間光調制器 (SLM) Holoeye 調制雷射偏振，觀察雷射偏振角度對光功率的變化，對照灰階值分析“相位偏振 vs 灰階值”的曲線過程。

這項實驗源於在 INAOE 光學工作室對一種新的光學表面測試需求。SLM 被放置在 Twyman-Green 干涉儀的系統中。Twyman-Green 干涉儀的光學系統構造，其光源為波長 632.8 nm 的紅光氦氖雷射，光束經一倍率 60X 之顯微物鏡與 pinhole 所構成的空間濾波器，形成一點光源，再經由透鏡產生一均勻的平面波前。藉分光鏡將波前振幅分割，反射光和透射光分別由參考鏡和玻璃基板反射。玻璃基板置於雙軸平台上以產生空間載波頻率，並作為一個待測面。在反射光和透射光從參考鏡和基板反射之後，由分光鏡重新合併為單一光束，並成像形成一同心圓的干涉條紋，利用 CCD 攝影機擷取干涉圖像，最後將干涉條紋圖顯示於電腦螢幕，去深入探討相位與灰階值變化的過程和偏振與液晶的關係。

### 研究計畫內容

#### (一) 研究動機與研究問題

本研究動機源於對光學表面測試的需求，特別是針對新型光學材料和製造技術的測試。隨著科技的不斷進步，光學元件的設計和量測等技術變得更加複雜，因此需要先進的測試方法來評估其性能。在這個背景下，利用空間光調制器 (SLM) 進行雷射偏振調制，結合 Twyman-Green 干涉儀系統，可以提供高精度的光學測試和相位偏振調製的可能性。這項研究有助於深入了解液晶材料和量測技術以及使我能夠學習光學實驗的應用，如數位光學和電光效應的原理。

此研究包含 SLM 相位和振幅調制的特性，探討不同液晶對光的相位和振幅的影響，著重於理解液晶材料的光學性能，並研究如何利用 SLM 進行相應的調製。以及相位和灰階值的關係，進一步分析相位偏振和灰階值之間的關係，探討不同灰階值對相位的影響，並評估在不同範圍內的變化。

#### (二) 文獻回顧與探討

近年來，空間光調制器 (Spatial Light Modulator, SLM) 是一種對光波的空間分布上做特性調制的設備，其主要是利用電子訊號對光訊號 (光波的振幅、相位、或是偏振態) 來做調制。SLM-分類方式有很多種，其中依光束進出的方式不同可區分為穿透式及反射式兩類。LC2012 為反射式的 SLM 有著高反射率、高光利用效率、小尺寸像素 (大統射角度) 的優勢，並已逐漸廣泛的應用在各相關領域中

空間光調制器的應用已被應用於多個光學應用領域。例如在Ronchi test中，在這種Ronchi方法中，其目的是修改Ronchi光柵的結構，此過程可以快速評估鏡片的形狀和狀況。可試用於反射望遠鏡鏡面的測試，特別是在業餘望遠鏡製造領域。

SLM引入的相位技術各異，我們也可以利用相關矩陣來確定相位。進行SLM的校準的其中一種最常用的技術特別是在本文中，使用的Twyman-Green干涉儀光學系統。在這項實驗中，使用Twyman-Green干涉儀獲得SLM的“相位 vs 灰階值”曲線的過程。主要目的是測量修改在該SLM中顯示的灰階值而產生的干涉條紋位移。為此，使用了一個絕對參考，該參考由顯示的灰階值圖像分為兩個相等的部分組成。此灰階值圖像的上半部分從0-255變化，而另一個下半部保持0作為參考[1]，這邊的灰階設定（0-255）是指SLM使光線產生0到 $2\pi$ 的相位差。這邊的『相位差』，指的是平行液晶長軸的偏振光與平行短軸的偏振光之間的相位差。

### (三) 研究方法及步驟

在開始實驗前，我使用簡易的元件組成光學系統，包含雷射、擴束系統、偏振片、空間濾波器及檢偏片的。為熟悉平行光的架設、偏振片、檢偏片的調整及空間濾波器的使用，並實際操作了解光波會產生何種變化。學習觀察偏振態的變化來推算出 SLM 各項基本參數，如：光功率的週期變化與偏振片的關係及配向角度，如 Fig.1。

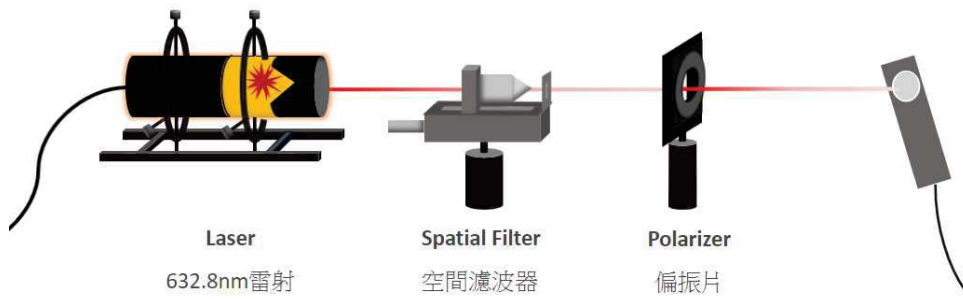


Figure 1 Experimental set up 1

熟悉操作後，將SLM放入此系統中如Fig.2，利用光波入射於未給予電訊號的SLM即給予訊號後的SLM來研究SLM的基本結構對光的表現的影響，此時雷射偏振固定為同個角度。紀錄數據後利用Origin製圖。SLM可以用來調制光振幅及相位，其內部結構如同一般的液晶顯示器，是由許多格狀的像素所組成的矩陣結構。當施加電壓時每一個像素上的液晶會依電壓大小而有不同角度的偏轉，進而造成不同的折射率而達到調制的效果。在未給予電訊號的情形下SLM基本的結構就會影響到光的表現，包括最大繞射角度、繞射效率、及偏振態的變化，利用這些特性我們便能推算出SLM各項基本參數，如：像素大小、開口率、及配向角度。

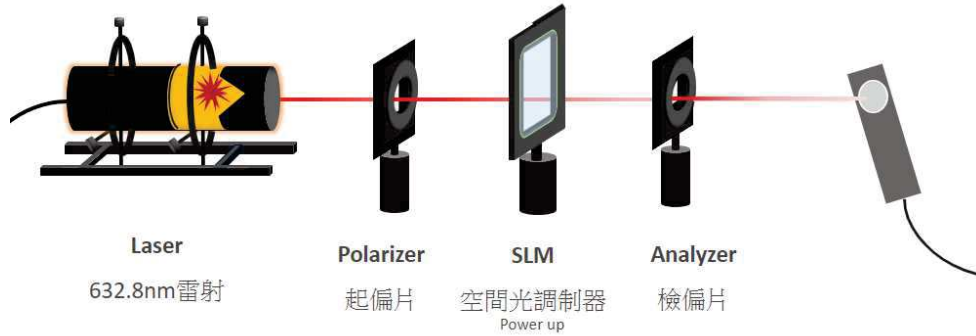


Figure 2 Experimental set up 2

瞭解偏振通過液晶特性後，打開LC2012軟體，使用程式中的功能，調整起偏片為 $0^\circ$ 檢偏片為 $90^\circ$ ，灰階值在0-255間跟著雷射偏振角去改變，同時架設透鏡依其焦距、物距推算出影像位置及大小並在成像處放置屏幕。此時角度為平行或垂直液晶配向角。將偏振片與檢偏片調整為角度分別夾 $+45(-45)$ 度及 $-45(45)$ 度偏振與檢偏夾 $90$ 度，並視系統雷射光偏振方向，來挑選其正負值以得到較佳的光功率調整軟體中光亮度變化並嘗試調控B.C.值，觀察其影響如Fig.3為範例。

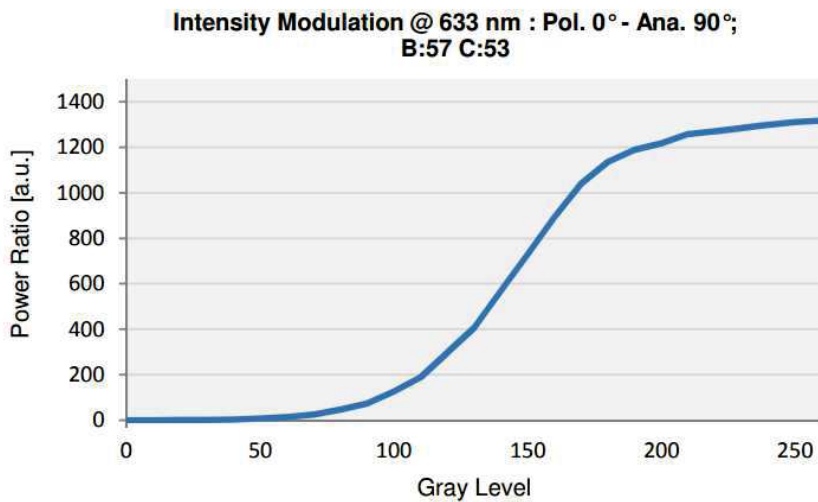


Figure 3 Intensity Modulation power ratio vs gray level [2]

進入相位調制實驗時，調整偏振片與檢偏片的角度將空間光調制器設成相位調制器並用干涉儀來量測其相位變化。上一段我們調整偏振片與檢偏片，使得空間光調制器變成振幅調制器，並配合透鏡形成一個簡易的投影系統。由前面所計算出的空間光調制器穿透率可知：

$$T = \cos^2 x - \sin 2x(\beta - x) \sin(2\beta) \sin^2\left[\frac{\pi}{\lambda}l(n_e - n_o)\right]$$

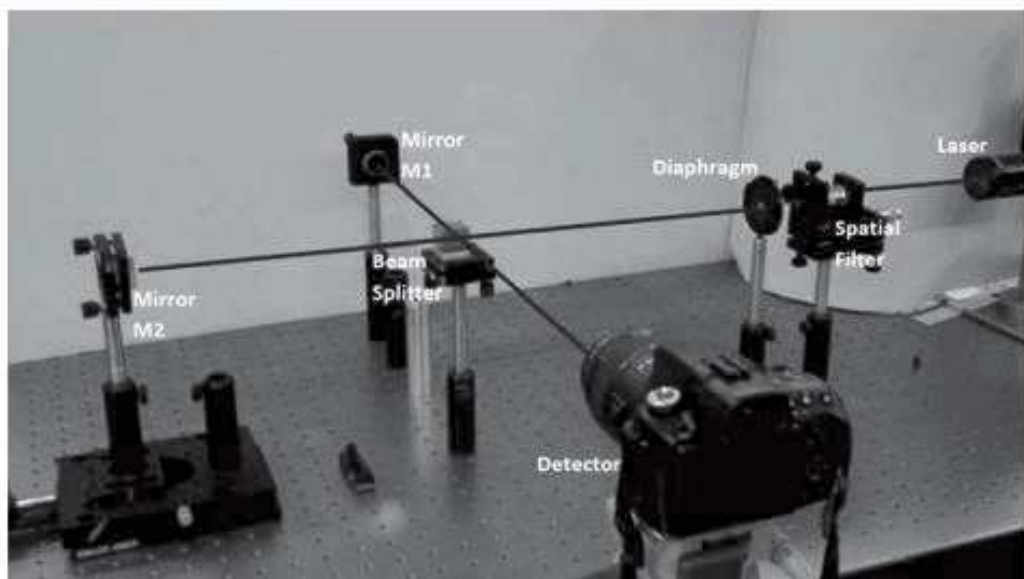
當偏振片、檢偏片和配向角為同向時可得到最大的穿透率 $T=1$ ，也就是說不管液晶分子如何轉動將不影響出射光的強度，但依下式可知：

$$\begin{bmatrix} E'_u \\ E'_v \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \exp(-jn_e \frac{\omega}{c} l) & 0 \\ 0 & \exp(-jn_o \frac{\omega}{c} l) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_u \\ E_v \end{bmatrix}$$

當偏振方向為順著配向角的方向時， $E'_u = E_u \exp(-jn_e \frac{\omega}{c} I)$ 、 $E'_v = 0$ ，代表液晶的偏轉只會造成相位差，但不改變原振幅強度。

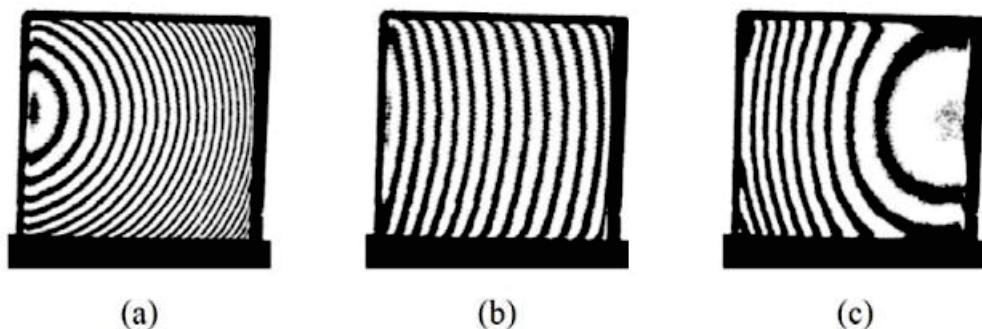
為了驗證所調制出的相位變化，我們使用Twyman-Green干涉儀的架構來量測相位變化，其架構一個40x10微米的空間濾波器；一個CMOS探測器Pixelink PL-B776，分辨率為2048x1536像素；一個50/50的分光鏡和三個具有 $\lambda/4$ 光學品質的平面鏡。鏡子M2被放置在一個具有傾斜安裝的線性階段，而M1被放置在一個傾斜安裝中。為了在兩個臂補償能見度，使用了一個偏振器。

在將SLM引入Fig.4的實驗設置之前，必須調整干涉儀，使其兩臂的光學路徑幾乎相同。將SLM放入其中一個干涉儀臂中，並通過在另一臂中移動鏡子M2（向內或向外）來補償其厚度產生的光學路徑。



**Figure 4** Experimental set up [1]

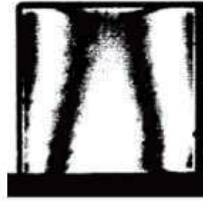
調整干涉儀中光路使光束分光器的兩個鏡面光路匹配的第一步是使用游標尺進行初步測量距離。接下來的步驟是透過觀察干涉圖案來進行。在Fig.5中，展示了根據對鏡子M2的調整而觀察到的三種典型的干涉圖案，同時保持鏡子M1固定。當Fig.5(b)的圖案具有最少干涉條紋的數量時，表示兩個鏡子相對於光束分光器的最近位置已達到，這與Fig.6的圖案相似。為了達到在兩個干涉儀臂中實現相同光學路徑的更好接近，這個最佳匹配距離的過程可以根據需要多次重複。



**Figure 5** Experimental interferograms (a) Right displacement of M2 from the beam splitter; (b) Tilt introduced to M1; (c) Left displacement of M2 from the beam

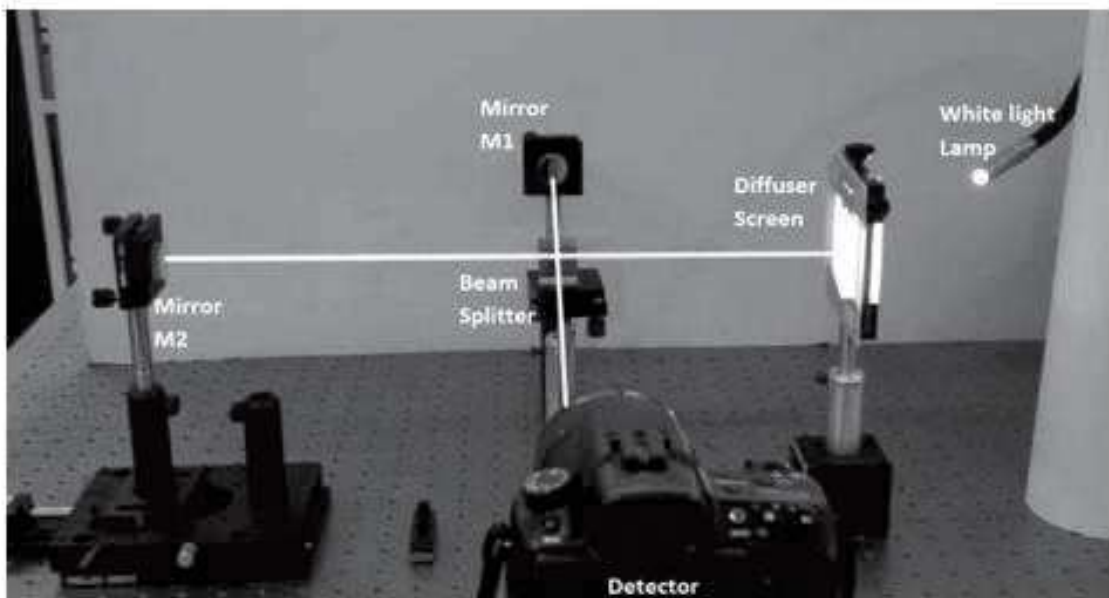


splitter. [1]



**Figure 6** Interference fringes with practically the same optical path difference. [1]

因為必須考慮SLM的厚度，被引入到Fig.4的干涉排列中時，產生的干涉圖中必須有一個參考條紋。這樣的參考條紋只有在使用白光源時才能觀察出。因此，在我們的實驗中，將雷射換成了白光源，如Fig.7所示。這個新的光源，必須重複調整鏡子M1的位置，由於其低時間相干性，需要更精細的調整。而且使用雷射先前的位置使得在白光源下量測變得較容易操作。



**Figure 7** Experimental set up with white light source. [1]

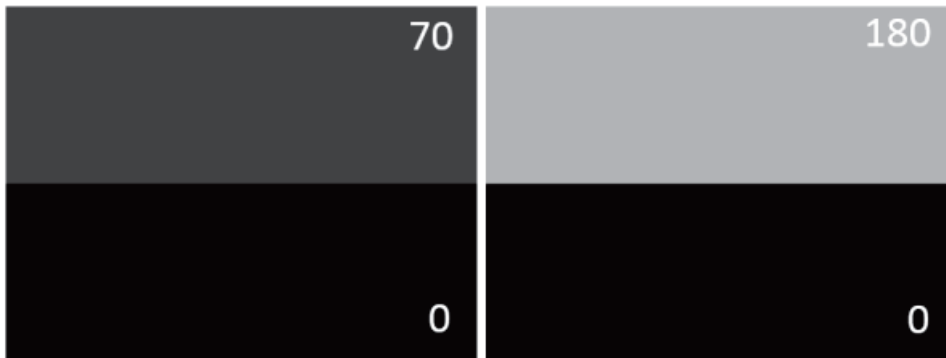
在Fig.7的設置中使用白光源後，必須進行與前一次校準相似的過程，以獲得觀察到的模式中最小的干涉條紋；當獲得此模式時，會觀察到一個黑暗條紋，如Fig.8所示。這個黑暗條紋將成為參考干涉條紋。當SLM被引入到Fig.7的實驗排列中時，Fig.8的模式會因為SLM的厚度而改變。在對M2（內/外位移）進行新的調整之後，將恢復具有黑暗條紋的干涉圖案，這也代表已經正確調整鏡子M1和M2相對於光束分光器的匹配距離。



**Figure 8** White light fringes. [1]

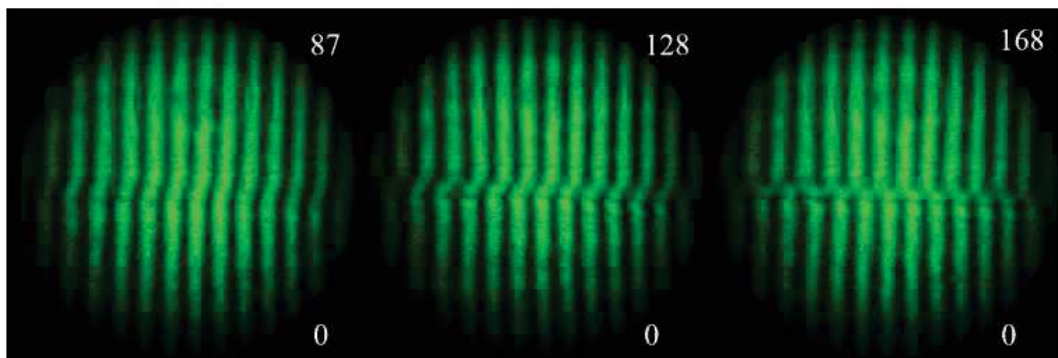
當SLM被放入干涉儀時，它會降低干涉圖案的對比度，可以通過使用在每個臂中具有不同強度百分比的分光鏡或使用一些濾波器來補償光線弱化問題。

開發了一種用於在SLM中顯示不同灰階值的算法。該算法生成與SLM相同分辨率的矩陣（1024x768像素）；該矩陣分為兩個相同的部分，上半部分變化的灰階值從0-255，而下半部分以0作為參考固定，如Fig.9所示。灰階值的這種變化將在波前中產生相位位移，該相位位移可以在檢測器中捕捉到的干涉圖案中看到，如Fig.10所示。



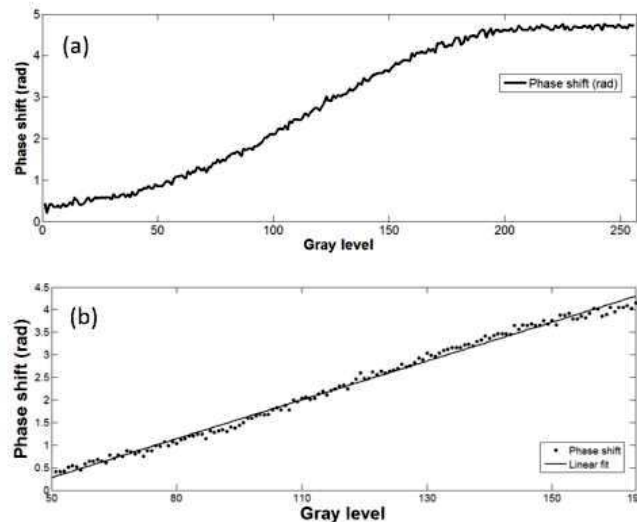
**Figure 9** Different gray levels displayed in the SLM. [1]

在Fig.10中，顯示了使用CMOS探測器捕捉的實驗干涉圖。可以看到每次增加灰階值時，每個干涉圖中的條紋位移都更加明顯。



**Figure 10** Experimental interferograms.

最後測量每個干涉圖中的條紋位移。會找到實驗干涉圖中每個最大值的值和位置。然後，可提取干涉圖中的兩行，一行對應於灰階值發生變化的部分，第二行對應於灰階值保持不變的部分。對這兩個位置進行減法，給出每個灰階值位移狀態，如Fig.11所示。



**Figure11** Phase shifts. (a) All the gray levels from 0 to 255 and (b) linear fit from 50 to 190 gray levels.

#### (四) 預期結果

在SLM Holoeye LC2012中變化的灰階值中可以獲得不同的條紋位移。最佳工作範圍在50到190的灰度級之間。在50到190的灰度級之間找到了一個 $rmse=0.0980$ 的線性擬合。計算由SLM中顯示的不同灰度級引起的條紋位移。從這個分析中發現，在SLM Holoeye LC2012中可以獲得顯著的線性相位位移，範圍在50到190的灰度級之間，如振幅調制是指根據調變信號的變化來調整載波信號的振幅或強度的過程。在光學或光調制的上下文中，振幅調製包括基於控制信號的特性改變光波強度的操作。

對於空間光調制器（SLM），如先前提到的Holoeye LC2012，可以通過操縱光通過SLM的個別像素或區域的強度來實現振幅調制。這種調制可用於各種應用，包括控制顯示圖像的亮度、創建光學圖案，或者在光學系統中影響對比度。

相位和耦合強度調製涉及同時改變載波信號的相位和振幅。這種調制技術可應用於光學通信、光學信號處理和光學成像等領域，以實現更豐富的信號處理和控制功能。這些技術通常用於高密度信息傳輸和光學系統的優化。

通過在SLM中顯示不同的灰階值，產生了干涉圖案中的條紋位移。在SLM中顯示的灰階值圖像分為兩個相等的部分，上半部分變化不同的灰度級從0到255，而下半部分以灰階值0保持固定作為參考。這實驗展示了不同的相位偏振調製和實驗干涉圖。從這個分析中發現，在50到190的灰度級範圍內可以獲得明顯的相位移。

#### (五) 參考文獻

- [1] Obtaining the curve “Phase shift vs gray level” of a spatial light modulator Holoeye LC2012。
- [2] LC2012\_Spatial Light Modulator Manual。

## 報告題目 (微波對螢光奈米鑽石的影響)

作者：魏翊倫(s10210022)

指導教師姓名：林宗欣

\*Email: [s10210022@thu.edu.tw](mailto:s10210022@thu.edu.tw)

### 摘要

奈米科技是現在最多人在研究且開發的領域，不外乎是因為它可以改變材料性質、增強機械性能、提高導電性和熱導性…等等的優勢，而本次研究的奈米螢光鑽石本身因為「N-V」缺陷也擁有許多優點例如：可以產生非常穩定的螢光且沒有漂白效應，如此一來可長時間觀察，在觀察時，也能得到較清楚的影像。本次研究會分別使用共焦式顯微鏡、雪崩光電二極體、光譜儀、微波產生器來作計算及收集數據，其中主要是想探討微波對奈米鑽石的影響。

### 研究計畫內容

(至多10頁為限)

#### (一) 研究動機與研究問題

奈米科技的出現，打破了各領域的界線，被譽為二十一世紀最重要的前瞻技術之一。在奈米科技不進步的同時，科學家發現了許多奈米科技結合奈米材料無可限量的發展潛力及想像空間。例如螢光奈米鑽石就是一種優秀的奈米材料。有許多研究顯示，螢光奈米鑽石具有優異的生物相容性、表面容易修飾、光穩定度佳、化學穩定高又能發出多彩的螢光等優點。螢光奈米鑽石之所以會發出螢光，主要是在製程時所產生的缺陷，缺陷在接受可見光激發後便會發出螢光。這次研究主要是會找出單分子的螢光奈米鑽石在使用微波施加於這上面，觀察微波對螢光奈米鑽石的影響。

#### (二) 文獻回顧與探討

螢光奈米鑽石所發生的螢光是來自鑽石晶格內的點缺陷，他的光學性質不會受到鑽石表面修飾的影響，再加上鑽石的結構穩定，這些缺陷在雷射光激發照射下有如一般的螢光分子產生化學反應而變質，所以可以產生非常穩定的螢光，且沒有光至漂白效應。也就是說，我們可以利用螢光奈米鑽石來進行長時間觀察。除此之外，螢光奈米鑽石能發出紅色螢光，非常適合活體生物的觀察。此螢光來自於鑽石晶格內氮原子與相鄰空缺形成的點缺陷為「氮-空缺」或(N-V)。當此缺陷受到黃綠光(560 nm)激發時，會發出波長為 700 nm 的遠紅色螢光，這恰好避開生物系統中常見的自發螢光(400-550 nm)，由此可避免接收從自發螢光所產生的背景訊號，進而增加影像的對比，得到較清晰的影像。[1]

利用改裝的共軛焦顯微鏡對螢光奈米樣品做掃描並用其中的雪崩光電二極體(APD)接收所產生的螢光，再利用壓電式驅動平台移動樣品，取得共軛螢光影像圖。再進一步利用光譜儀來觀察他的N-V空缺的性質。

我們可利用測量單一螢光奈米鑽石的K反集束(anti-bunching)k效應，亦即測量螢光光子的二階相關函數(second-order correlation

function,  $g(t)$ , 來定量每一螢光奈米鑽石粒子中所含 (NV) 缺陷之數目。在本實驗中螢光奈米鑽石所發出之螢光光子會經過一個分光器 (beamsplitter), 分開行走兩條路線, 每個光子只能選擇走其中一條路線, 而到達其中一個雪崩式光電二極體偵測器 (avalanche photodiode)。時間相關單光子計數系統 (time-corrected single photon counting system) 會測量光子抵達兩個二極體之間的時間差 ( $t$ ), 經由多光子的時間統計之後, 便可以得到  $g(t)$ 。理論上,  $g(t)$  在  $t = 0$  時, 光子的發射源數目 ( $N$ ) 會遵守一特定的關係:  $g(0) = 1 - 1/N$ 。例如, 當  $g(0) = 0$  時, 表示所偵測的光訊號是來自於單一光子發射源 (single emitter); 當  $g(0) = 1/2$  時, 表示光訊號是來自於兩個獨立的發射源, 即兩個 (N-V) 缺陷。因此可以藉由此量測的二階相關函數, 計算出單一螢光奈米鑽石內的缺陷數量。[1]

微帶天線, 1953年, Deschamps 首先提出微帶輻射器的概念, 使得微帶天線的研究引起了廣泛的重視, 其結構包含了輻射金屬片、介電質基板、接地金屬面和饋入電路。

基板 (substrate) 影響天線效能較大的有三個參數: 損耗角正切值 ( $\tan \delta$ ,  $\delta$  微損耗角: 在交變電場作用下, 介質店內流過的電流鄉量和電壓相量之間的餘角  $\delta$ )、介電常數 ( $\epsilon_r$ ) 以及天線基板厚度 ( $h$ )。損耗角正切值表示介質電在交流電壓下的有功損耗和無功損耗之比, 它反映了介質電在交流電壓下的損耗性能, 因此損耗角正切值越小越好; 而介電常數大能減小貼片尺寸, 但通常介電常數大微帶天線的戴寬則會變窄; 後讀則是愈大愈好, 如此可以提高天線效率及增益, 但厚度太大則容易產生表面波, 使得部分能量被束縛在基板中, 無法輻射出去。設計微帶天線前要事先決定使用的基板材料及樣式, 此時損耗角正切  $\tan \delta$ 、基板的介電常數 ( $\epsilon_r$ ), 以及基板厚度  $h$  則可以確定。接著再決定微帶天線的共振頻率  $f_r$ , 然後利用下式求出平板金屬的寬度  $W$ :

$$W = \frac{v_0}{f_r} \sqrt{\frac{2}{\epsilon_r - 1}} \quad (1)$$

其中  $v_0$  是指自由空間的光速。以下式子求出傳輸線長度  $\Delta L$ :

$$\frac{\Delta L}{h} = 0.412 \frac{(\epsilon_{reff} + 0.3) \left(\frac{W}{h} + 0.264\right)}{(\epsilon_{reff} - 0.258) \left(\frac{W}{h} + 0.8\right)} \quad (2)$$

其中  $\epsilon_{reff}$  微等校介電常數

$$\epsilon_{reff} = \frac{\epsilon_r + 1}{2} + \frac{\epsilon_r - 1}{2} \frac{1}{\sqrt{1 + 12h/w}} \quad (3)$$

最後再計算平板金屬的長度  $L$

$$L = \frac{v_0}{2f_r \sqrt{\epsilon_r}} - 2 \Delta L \quad (4)$$

利用 1-4 是計算出來的尺寸參數則可得共振頻率為  $f_r$  的微帶天線。[3]

### (三) 研究方法及步驟

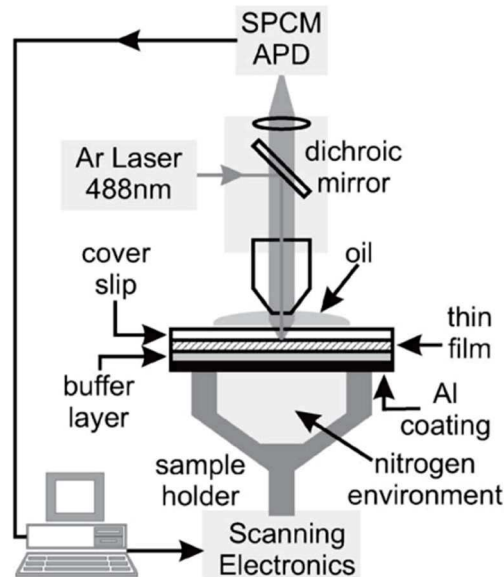
首先須製作樣品, 我們須先將含有螢光奈米鑽石的溶液進行稀釋, 因為如果沒有做此動作的話會使螢光奈米鑽石的濃度太高, 再量測時不好尋找只有單分子的鑽石, 我們這邊會分別做有經過酸洗的和沒有經過處理的兩種樣品, 會用兩種樣品的原因是, 經過酸洗的鑽石會帶電, 而鑽石間就會因為同性相排斥較不容易形成一整塊, 較有機會找到單分子的螢光奈米鑽石。

製作好樣品後使用加裝(APD)的共軛焦顯微鏡對樣品做掃描，藉由調整焦距和連接APD的光纖進行對焦到最好狀況，兩個APD所接受到的光子數必須幾乎相同並且是目標的最高值。接下來使用光譜儀來確認該目標物為螢光奈米鑽石，在接上光子相干器來計算出此鑽石有多少空缺來觀察是否為我們所需要的單分子螢光奈米鑽石。因為單分子的螢光奈米鑽石是只有一個N-V所以可以讓我們在後面觀察其微波造成的影響時會更貼近她原本就會出現的影響或反應。

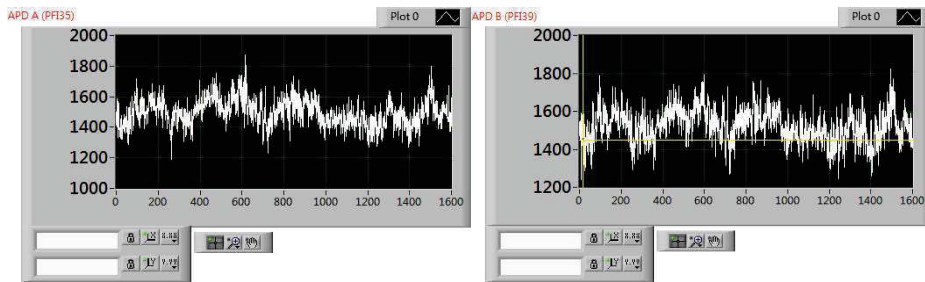
#### (四) 預期結果

首先我們會先製備兩種樣品，有經過酸洗和沒經過酸洗的，因為我們需要找的是單分子的螢光奈米鑽石，所以掃描到的光強度不能夠太強，我們在製作樣品時，需要不斷稀釋且用機器將含有螢光奈米鑽石的溶液搖晃，在濃度下降的同時鑽石的密度愈來愈小，且高頻率搖晃也有機會能使原本的多顆的螢光奈米鑽石甩出變成單分子，最後在放上在玻片時，會使用旋轉塗佈機來講樣品放到玻片上。原因是因為我們在使用滴管放到載玻片等待它的水分蒸發時，可能會因為沉澱讓原本單顆的螢光奈米鑽石變成黏在一起的多顆，而使用旋轉塗佈機就能夠在平滑的被塗佈物體（工件）上獲得薄而均勻的塗膜，這樣一來也減少了成為多分子的可能性。

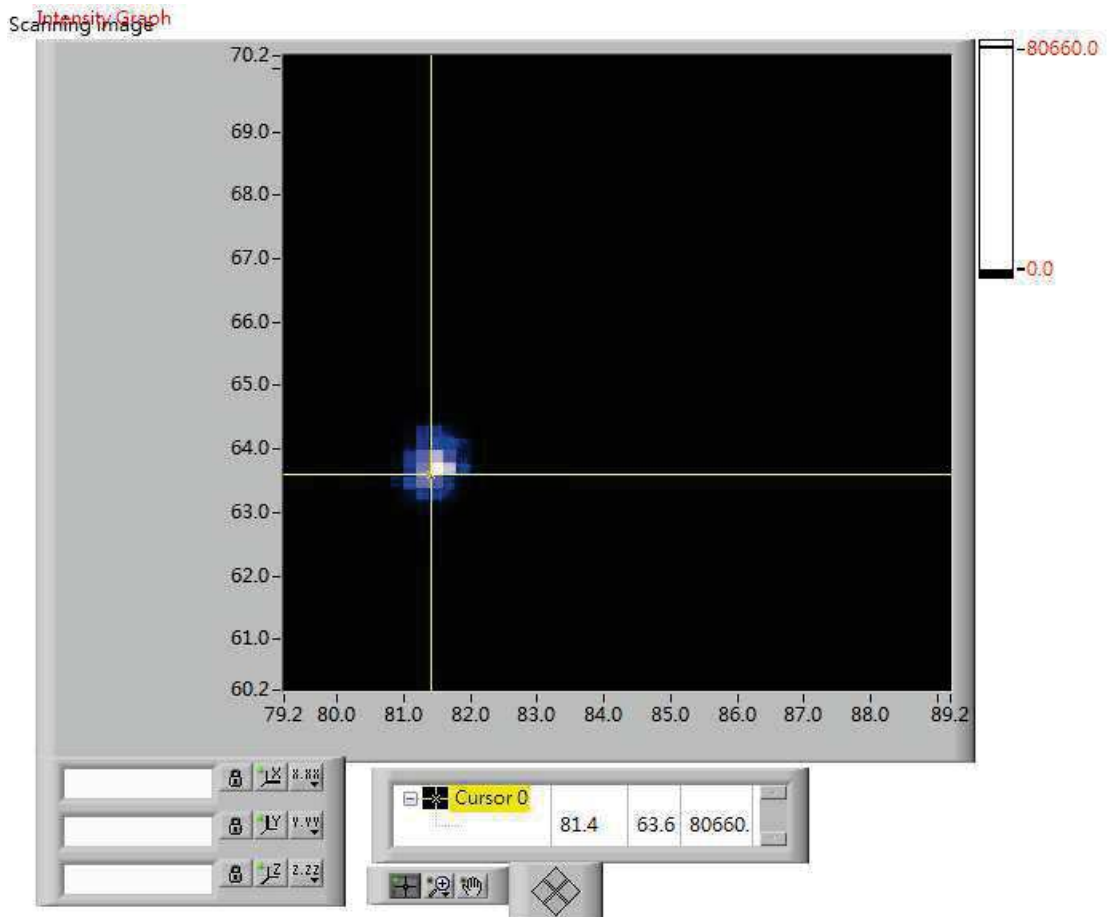
對焦是這實驗裡非常重要的一環，我們必須要先對焦才能保證我們在掃描時，可以擁有更清楚的影像，而且測量光譜也需要有良好的對焦才能夠測量精準，所以我們會使用共焦是顯微鏡和雪崩式二極體來蒐集併校正。



共焦式顯微鏡加裝雪崩式二極體

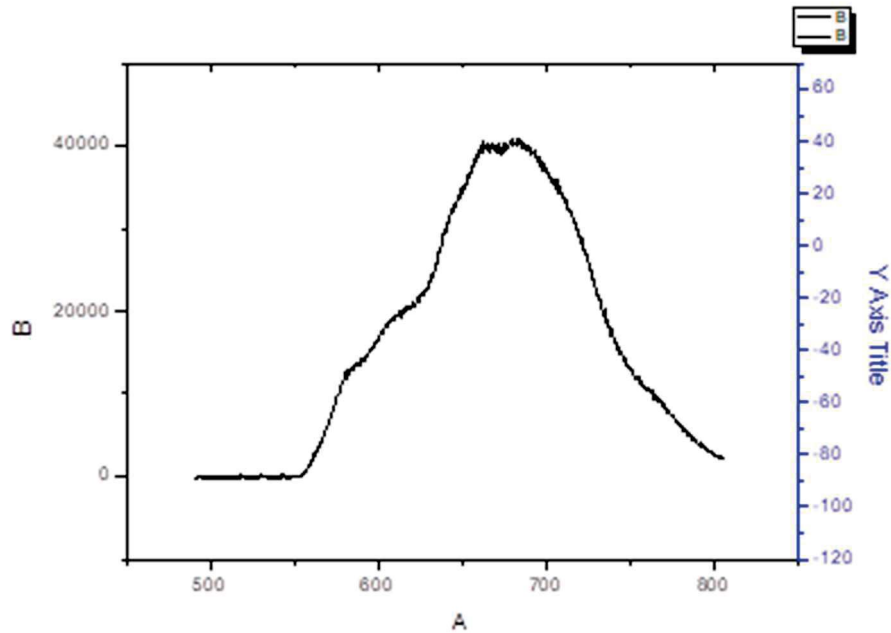


APD所蒐集到並校正好的數據



掃瞄並對焦

APD所蒐集到的數據在沒有動機台的情況下應該要是穩定的，那所測量的目標物大概率是鑽石，經過調整顯微鏡的焦聚大小再調整光纖的左右上下把吸收的光子數調到最高值，接著經過光譜儀的測量才能確定目標物為螢光奈米鑽石。



螢光奈米鑽石光譜圖

螢光奈米鑽石中的N-V缺陷有兩種型態，分別是電中性的 $NV^0$ 和代負電荷的 $NV^-$ ，這兩種缺陷皆具有螢光特性，波長分布範圍介於575nm到800nm，其中 $NV^0$ 位於575nm的位置，而 $NV^-$ 則是位於638nm的位置，並且由圖可知粒子主要分布在 $NV^-$ ，所以螢光奈米鑽石的螢光主要以 $NV^-$ 為主，少部分粒子為 $NV^0$  [1]。而我們要找的鑽石的光譜圖就必須藉於此區間，且 $NV^-$ 和 $NV^0$ 的多寡須向途中相仿。

用光子相干器來測量且並且利用上述公式來確認我們的目標物是否為單分子的螢光奈米鑽石。

利用微波產生器給予頻率，來觀察螢光奈米強度的變化。如果使用共振頻率約在2.87GHz的微波，相關文獻[3]顯示會希望受微波影響螢光奈米鑽石的螢光強度下降幅度可以不超過10%。不過還是要看樣品的情形和目標物的NV center的多寡來決定最後的預測數值

#### (五) 參考文獻

- [1] 螢光奈米鑽石知單分子研究 文中所引用的文獻。
- [2] Fluorescence enhancement and lifetime modification of single nanodiamonds near a nanocrystalline silver surface 文中所引用的文獻。
- [3] 微波對螢光奈米鑽石模螢光的影響 鄭翔名 文中所引用的文獻。
- [4] 文中所引用的文獻。



## 0~1 micron 奈米鑽石的物理特性

作者:蔡宇皓(S10210023)

指導教師姓名:林宗欣

Email:tyh1802518@gmail.com

### 摘要

本研究的重點是以三種不同波長的雷射光對 0~1micron 的奈米鑽石進行激發，得到各別相對應產生的螢光並使用光譜儀進行量測與分析。本次實驗中所使用的激發光源分別為 532nm、430nm、350nm 三種光源去激發奈米鑽石樣本，之後操作電腦軟體 winspec 去繪出三個不同的光譜圖，並進行觀測與比較。

### 研究計畫內容

#### (一) 研究動機與研究問題

奈米鑽石是1980年代發展的新材料，它的結構和一般鑽石相似，但透過一些加工方法，可以讓奈米鑽石發出具有利用價值的光芒。首先，我們用高溫高壓將碳元素合成奈米鑽石粉末，接著利用高能量的電子束或離子束轟擊，讓結構中產生空缺。再高溫加熱，促使空缺移動到參雜的氮原子旁，形成「氮-空缺顏色中心」(nitrogen-vacancy color center, NV)，就成為會發光的「螢光奈米鑽石」。我們把它的英文命名為 Fluorescent Nanodiamond，縮寫 FND。它的用途很廣，其中包括混入塑膠可用以直接拋光晶圓而不虞造成刮傷；混入橡膠形成「膠鑽」可用以強化其機械性能；混入電解液沉積出「金鑽」可用以硬化裝飾鍍膜。此外奈米鑽石還可以在生長鑽石膜時使其加速成核而形成更加緻密的結構，奈米鑽石也可在高壓下不需液相催化劑而直接燒結成鑽石塊，這種鑽石塊具有亂向的奈米結構，因此即使以錘子敲擊也較不容易碎裂。我們一般較常聽到的是螢光奈米鑽石，而本次實驗使用的樣本是奈米鑽石，兩者間的差異是有無經過離子束的打擊。我想藉由此次實驗去探討在三種雷射光波長下，去激發奈米鑽石產生螢光，所測得的光譜圖會有怎樣的的不同。

#### (二) 文獻回顧與探討

在眾多的奈米材料中，奈米鑽石鮮少受到注意，原因包括製備困難、非導體、光學特徵不明顯等。但奈米鑽石有著優異的生物相容性，又能發出多彩的螢光，與其他奈米碳材(nanocarbon)截然不同。有鑑於此材料的發展潛力，本人過去多年來致力於螢光奈米鑽石的開發及其在生物醫學方面的應用。這是一項跨領域的研究，結合化學家、物理學家、生物學家及材料學家的專長，通力合作才能獲得顯著的成果。奈米鑽石之所以能發光，在於其擁有氮-空缺顏色中心(nitrogen-vacancy color center, NV)。此顏色中心的製造方式特殊，首先需以高能量的電子束或離子束轟擊人工合成的鑽石粉末，使結構中產生空缺，再以高溫加熱促進此空缺移動，與鑽石晶體中之氮原子結合後形成氮-空缺中心。當含有NV的奈米鑽石受到黃綠

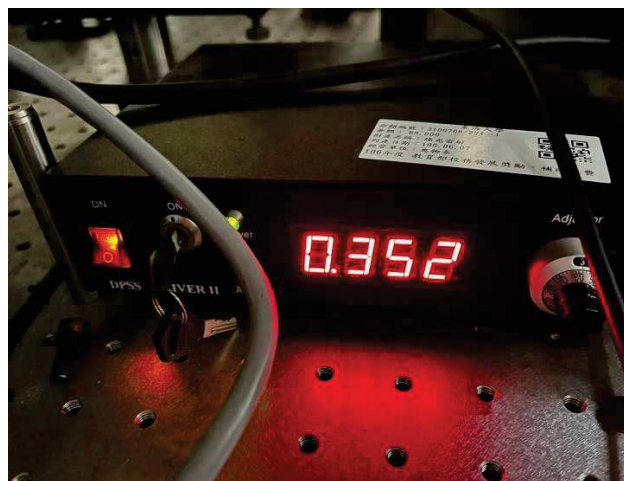
色光(500-600 nm)照射時，會發出波長為700nm 左右的紅光。這些螢光非常穩定，不會有光漂白和光閃爍的現象，很容易以光學顯微鏡偵測到單一螢光奈米鑽石。[1]

購買鑽石時，我們都期望它是毫無缺陷的，然而科學家們卻希望奈米鑽石具有特定的缺陷，因為這些缺陷正是讓我們能成功打造室溫量子電腦的核心要素之一。在奈米鑽石形成過程中，碳原子會按照鑽石的晶格進行排列，但某些位置可能會被氮原子 (Nitrogen, N) 所取代，或是因為缺少應有的碳原子而形成所謂的空缺 (vacancy, V)。當這兩個缺陷結合在一起時，就稱為NV缺陷。這樣的NV缺陷會造成一個電子未被配對，使得它能夠獨立地展現電子的自旋特性。自旋具有兩種可能的狀態：上旋 (spin-up) 和下旋 (spin-down)，我們可以透過外部磁場或微波輻射來調整電子的自旋狀態。奈米鑽石具有的此種特殊結構使得我們能夠在室溫下操作電子的自旋狀態，再加上奈米鑽石具有良好的導熱性和化學穩定性，有助於保持NV缺陷中電子的穩定性，即使在高溫環境下仍可進行操作。此外，各個不同NV缺陷中的電子亦可以產生糾纏狀態，當我們改變其中一個NV缺陷的狀態時，這種變化將同步影響其他NV缺陷的狀態，這種特性便可以應用於量子通訊領域。[2]

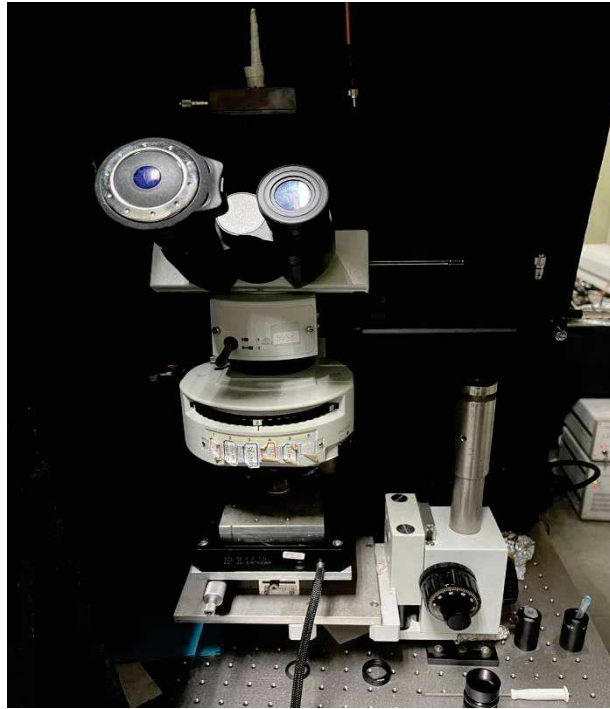
### (三) 研究方法及步驟

本次實驗所使用的樣品為大小0~1micron的鑽石粉末，首先我取了0.0009g的鑽石粉末，接著加入1cc的蒸餾水後使粉末與水進行混合，之後用滴管吸取0.5cc的奈米鑽石溶液至蓋玻片上，最後放入防潮箱內等待水蒸發。而乾燥過後的殘留物便只剩下鑽石粉末結晶，再把它放在共焦式顯微鏡底下進行實驗，使用波長為532nm的綠光雷射去打奈米鑽石樣本，同時用電腦軟體量測奈米鑽石產生的光強度的變化，並且轉動粗、細調節輪和找到光強度的最高值，進而確認是否有正確打在樣品上與對焦。此實驗方法在操作過程中，觀測光強度變化時需要重複多次，因為有時會出現強度值過高或者激發光打至玻片，而無法測出正確的光強度。至於測量光譜時，需要去測量背景值並扣除，使最後的光譜圖較無過多雜訊與干擾。

實驗儀器：



圖(一):綠光雷射電源



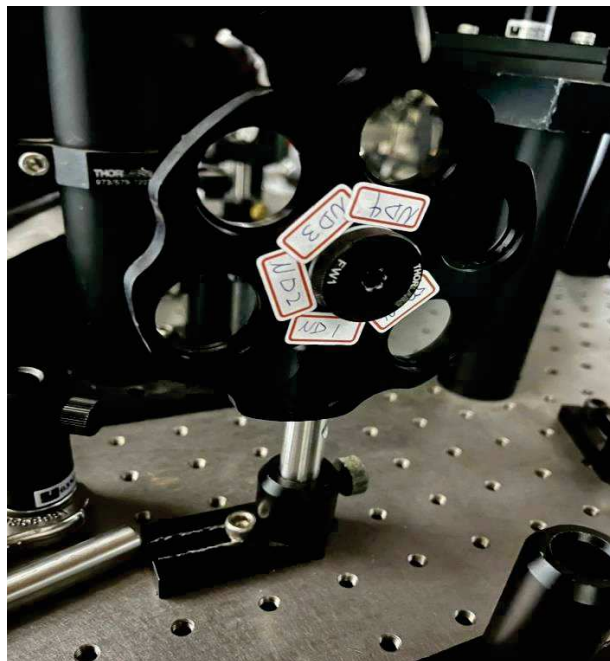
圖(二):共焦式顯微鏡



圖(三):濾光片(2號)



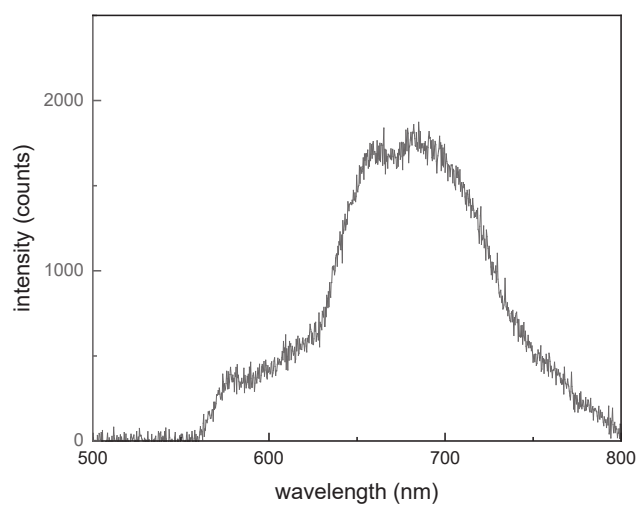
圖(四):物鏡(100倍)



圖(五):ND Filter

#### (四) 預期結果

532nm 雷射光:



圖(六) 532nm 雷射光激發下測得的光譜圖

430nm雷射光:

已進行多次量測，但由winspec所繪出的光譜圖與理論不符，我之後會持續進行實驗方法的改善與修正。

350nm雷射光:

尚未進行實驗量測

#### (五) 參考文獻

[1]: <https://www.nstc.gov.tw/nstc/attachments/ab5c6023-387e-4a6d-9c57-c8a31b0f3448>

[2]: <https://case.ntu.edu.tw/blog/?p=42521>

[3]: <https://www.materialsnet.com.tw/DocView.aspx?id=4423>

[4]: [https://pansci.asia/archives/149596#google\\_vignette](https://pansci.asia/archives/149596#google_vignette)

# 平帶系統的新奇物理現象

作者:羅岳德(S10210026)

指導教授:楊明峯

\*Email:S10210026@thu.edu.tw

## 摘要

近年來平帶 (flat band) 系統是凝聚態物理研究的前沿課題。由於能帶不隨動量改變，電子有著極大的態密度，因此擁有平帶的系統通常會表現出有趣的強關聯現象。在此研究中，我們將以數值方法來探討在幾種典型的平帶系統在半填滿的情況下 RKKY 交互作用的特殊性質，其中包括一維 stub 晶格和 diamond 晶格，以及二維 Lieb 晶格和 Kagome 晶格等等。這對於平帶所導致的磁性、超導等領域都具有重要的參考價值。

## 研究計畫內容

### (一) 研究動機與研究問題

由於擁有平帶的系統通常會表現出很多奇異的性質，因此近年來平帶系統受到了極大的關注。平帶是指在某一個  $k$  空間區域中，動能  $E(k)$  的圖像為一條幾乎平行於  $k$  軸的水平線，所以動能  $E(k)$  幾乎不會隨著波向量  $k$  改變而改變，因此被稱為平帶。動能  $E(k)$  不隨波向量  $k$  變化意味著大量的量子態有相同的動能，因此態密度會很大。此時，由於動能幾乎不會變化，所以動能對總能量造成的影響有限，所以一些特殊的位能對整個系統的影響就會變得特別敏感。所以原本在沒有平帶時不明顯的交互作用可能會在這時候產生明顯的影響，從而導致一些奇異的強關聯現象的產生。另外，最近有個引人注目的強關聯材料叫作魔角雙層石墨烯，對兩個單層石墨烯而言，如果將它們疊堆成雙層，並在堆砌時將兩個單層平面相對旋轉某個角度，就可能在一些特定轉角時形成 Moire 超晶格，Moire 超晶格在靠近費米面的價帶被明顯拉平，即形成平帶。這一平帶使得電子運動的動能被削弱，使得原本那一絲絲幾乎可忽略的電子間的交互作用被放大，甚至可形成超導電性。另外，也有人開始研究平帶模型能否產生非傳統超導體。因此自從平帶被發現後，平帶結構一直都是凝聚態物理的研究熱點。在平帶存在的情況下，消失的帶寬和大量的簡併性會讓人懷疑傳統微擾方法對 RKKY 交互作用是否仍然適用。因此我們想研究的主要內容是在平帶系統中的 RKKY 交互作用中是否具有特殊的性質。這些研究對於研究強關聯電子系統、平帶超導等領域都具有重要的理論和實驗價值。我們首先想探討的問題是一維平帶系統中磁性雜質之間的 RKKY 交互作用。我們將會選擇一維閉鏈的半填滿系統下的晶格作為研究對象，例如 stub 晶格和 diamond 晶格。我們

會以數值方法來計算晶格在一維平帶系統中磁性雜質之間的 RKKY 交互作用的能量，並探討其特性，再推廣至二維系統。

## (二) 文獻回顧與探討

在 1954 年時，茹德曼(Ruderman)和基特爾(Kittel) 解釋 Ag 在核磁共振實驗中吸收線增寬現象時，引入了核自旋與傳導電子自旋之間的交換作用[1]。後來，糟谷(Kasuya)和芳田(Yosida)引用此機制研究了 Mn-Cu 合金的核磁共振超精細結構，他們提出了 Mn 原子中的 d 電子與傳導電子之間的交換作用會使傳導電子的自旋發生極化[2]，從而導致不同 Mn 原子的 d 電子之間會發生間接交換作用[3]。在進一步的稀土金屬及其合金的磁性研究中，發現用 f-f 電子之間的間接交換作用機制來說明稀土金屬的磁性也是很成功的，所以現在一般把這種間接交換作用稱為 RKKY 交互作用。在平帶存在的情況下，消失的帶寬和大量的簡併性會讓人懷疑傳統微擾方法對 RKKY 交互作用是否仍然適用[4]，這個問題首先是在鋸齒形石墨烯奈米帶的背景下所產生的，其邊緣雜質的精確數值研究揭示了 RKKY 交互作用的非常規特徵。後來，有研究透過對石墨烯朗道能級的簡併微擾理論發現了對 RKKY 交互作用部分的非常規一階貢獻[5]。最近有一些研究計算了對二維平帶晶格系統的 RKKY 交互作用的二階貢獻（特別是在 Lieb 晶格中）[6,7]，而有文獻[8]指出了這並不能捕捉到 Kondo-Lieb 模型中的某些平帶效應。因此，目前仍然缺乏對平帶系統中 RKKY 效應的更全面的理解，特別是關於微擾理論的適用性和局限性的見解。

在 2023 年有個文獻[9]研究一維平帶晶格系統中磁性雜質之間的 RKKY 相互作用的研究，他們分別以一維半填滿的 stub 晶格和 diamond 晶格為例子，他們首先以數值方法計算了精確的 RKKY 相互作用數值，然後將所得的數據透過不同分析技術與獲得的結果進行比較。在這兩個例子中，他們發現 RKKY 交互作用表現出了基於非簡併微擾理論的傳統 RKKY 近似無法捕捉到的特殊特徵。接著他們發現如果平帶和色散帶之間存在能隙，則簡併的微擾理論可以正確地再現確切結果，而在平帶和色散帶之間沒有能隙的情況下則必須使用非微擾的方法。

論文[10]利用數值方法計算一維閉鏈的半填滿系統的晶格的 RKKY 交互作用的能量，我們將參照此論文內的數值方法來計算一維閉鏈的半填滿系統的晶格在一維平帶系統中磁性雜質之間的 RKKY 交互作用的能量。

## (三) 研究方法及步驟

<一>算出 RKKY 的能量公式

根據微擾理論，雜質對系統能量的修正應為：

$$H_{Rkky}=J(\Delta r)\overline{S}_m(\vec{r}_m)\cdot\overline{S}_{m'}(\vec{r}_{m'}) \quad (1)$$

其中 $\overline{S}_m(\vec{r}_m)$ 、 $\overline{S}_{m'}(\vec{r}_{m'})$ 分別為雜質 m 和 m' 的自旋方向， $(\vec{r}_m)$ 、 $(\vec{r}_{m'})$ 分別為雜質 m 和 m' 的位置， $J(\Delta r)$ 是位於 m、m' 處兩個局域電子間的交換積分，又稱為

RKKY 積分， $\Delta r = |\vec{r}_m - \vec{r}_{m'}|$ 。

由方程式(1)可得出 RKKY 能量的公式：

$$E_{RKKY} = E(++) - E(+-) = 2J(\Delta r)$$

其中  $E(++)$  代表兩個雜質自旋向上的系統基態能量， $E(+-)$  代表一個雜質自旋向上、一個雜質自旋向下的系統基態能量，且  $E(++)$  和  $E(+-)$  的雜質位置是一樣的，只有自旋方向改變。

<二>列出 Hamiltonian 矩陣

在數值方法中，是利用數值對角化來算出系統的基態能量，因此需要先知道系統的 Hamiltonian，並以矩陣形式來做計算。系統的 Hamiltonian 為：

$$\begin{aligned} H &= H_{tb} + H_{ex} \\ H_{tb} &= \sum_{\langle ij \rangle} t_{ij} c_i^+ c_j \\ H_{ex} &= \sum_{\langle ij \rangle} J_m \vec{S}_m \cdot \vec{s}_m \end{aligned}$$

其中  $H_{tb}$  是緊束縛模型的 Hamiltonian， $H_{ex}$  是微擾的 Hamiltonian， $i$  為晶格點， $j$  為  $i$  最鄰近的晶格點， $t_{ij}$  為晶格躍遷係數， $\langle ij \rangle$  代表最鄰近之躍遷， $c_i^+$ 、 $c_i$  為在座標  $i$  上的產生算符和消滅算符， $J_m$  為雜質  $m$  的耦合係數， $\vec{S}_m$  為雜質  $m$  的自旋方向， $\vec{s}_m$  為雜質  $m$  附近游移電子的自旋向量，其中

$\vec{s}_m = \frac{1}{2} c_m^+ \vec{\sigma} c_m$ ， $c_m^+$ 、 $c_m$  為游移電子在座標  $m$  上的產生算符和消滅算符， $\vec{\sigma}$  為包力

矩陣。以下令雜質的耦合係數  $J_1 = J_2 = J$ 。

經過整理後可得知 Hamiltonian 為：

$$H = \sum_{\langle ij \rangle} t_{ij} c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} + \sum_m \frac{J_m}{2} \vec{S}_m \cdot c_m^+ \vec{\sigma} c_m$$

先取雜質自旋  $\vec{S}_1 = \hat{z}$ 、 $\vec{S}_2 = \hat{z}$ ，稱為狀態一。因此狀態一系統的 Hamiltonian 可改寫為：

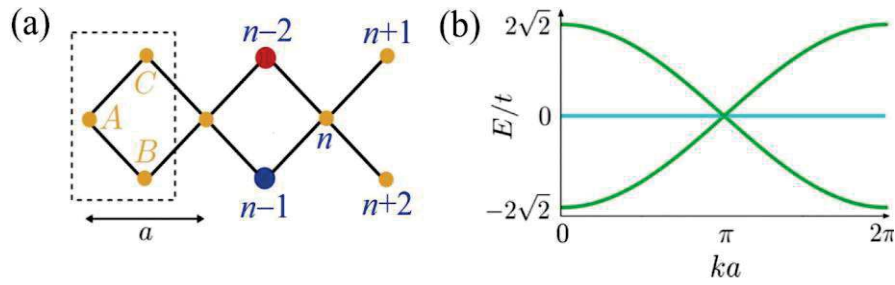
$$\begin{aligned} \hat{H}(\vec{S}_1 = \hat{z}, \vec{S}_2 = \hat{z}) &= t \sum_{\langle ij \rangle} c_{i\uparrow}^+ c_{j\uparrow} + \frac{J}{2} c_{1\uparrow}^+ c_{1\uparrow} + \frac{J}{2} c_{2\uparrow}^+ c_{2\uparrow} + \\ & t \sum_{\langle ij \rangle} c_{i\downarrow}^+ c_{j\downarrow} - \frac{J}{2} c_{1\downarrow}^+ c_{1\downarrow} - \frac{J}{2} c_{2\downarrow}^+ c_{2\downarrow} \end{aligned}$$

接著取雜質自旋  $\vec{S}_1 = \hat{z}$ 、 $\vec{S}_2 = -\hat{z}$ ，稱為狀態二。因此狀態二系統的 Hamiltonian 可改寫為：

$$\begin{aligned} \hat{H}(\vec{S}_1 = \hat{z}, \vec{S}_2 = -\hat{z}) &= t \sum_{\langle ij \rangle} c_{i\uparrow}^+ c_{j\uparrow} + \frac{J}{2} c_{1\uparrow}^+ c_{1\uparrow} - \frac{J}{2} c_{2\uparrow}^+ c_{2\uparrow} + \\ & t \sum_{\langle ij \rangle} c_{i\downarrow}^+ c_{j\downarrow} - \frac{J}{2} c_{1\downarrow}^+ c_{1\downarrow} + \frac{J}{2} c_{2\downarrow}^+ c_{2\downarrow} \end{aligned}$$

所有雜質的狀態都是等價的，所以在這裡它們都作用大小為  $\frac{J}{2}$  的能量，這意味著





圖一：鑽石晶格。(a)單位晶胞(虛線矩形)由標記為 A、B、C 的三個格點(橘色點)所組成。最鄰近格點經由強度為  $t$  的躍遷項(黑線)所連接。(b)色散帶(綠色)與平帶(青色)線性相交。

系統狀態的 Hamiltonian 矩陣的對角線元素  $H_{ii} = \frac{J}{2}$  將會是雜質的作用。在相鄰格

點之間躍遷的機率振幅最大，往往遠大於較遠格點之間的躍遷，因此我們這邊把較遠格點之間的躍遷忽略不計，只計算相鄰格點之間的躍遷，這裡令晶格躍遷係數為  $t$ 。以下以鑽石晶格為例子來說明(參見圖一)。根據以上的討論可以得知除了系統狀態的 Hamiltonian 矩陣的非對角線元素和  $H_{ij}(n,n+1)=t$ 、

$H_{ij}(n,n+2)=t$ 、 $H_{ij}(n+1,n)=t$ 、 $H_{ij}(n+2,n)=t$ ，其中  $n=1, 4, 7, \dots, L$  以及  $H_{ij}(s,s-2)=t$ 、 $H_{ij}(s,s-1)=t$ 、 $H_{ij}(s-2,s)=t$ 、 $H_{ij}(s-1,s)=t$ ，其中  $s=4, 7, 10, \dots, L$  以外，其餘的元素皆為 0，但是基於週期性邊界條件，因此  $H_{ij}(1, L-1) = H_{ij}(1, L) = t$ 、 $H_{ij}(L-1, 1) = H_{ij}(L, 1) = t$ ，其中  $L=3N$  為矩陣大小，而  $N$  為晶胞個數。

兩種狀態的 Hamiltonian 都分別由電子自旋  $\sigma = \uparrow$  和  $\sigma = \downarrow$  分開計算，因此兩種狀態的 Hamiltonian 都分別由兩個  $L \times L$  的矩陣來做計算。我們可以先後列出狀態一和狀態二的矩陣， $H_{++\uparrow}$  代表狀態一、 $\sigma = \uparrow$  的 Hamiltonian， $H_{++\downarrow}$  代表狀態一、 $\sigma = \downarrow$  的 Hamiltonian， $H_{+-\uparrow}$  代表狀態二、 $\sigma = \uparrow$  的 Hamiltonian， $H_{+-\downarrow}$  代表狀態二、 $\sigma = \downarrow$  的 Hamiltonian。

### <三>將 Hamiltonian 矩陣做數值對角化

狀態一:接著把  $H_{++\uparrow}$  和  $H_{++\downarrow}$  分別做數值對角化，總共會得到  $2L$  個特徵值，根據半填滿，將其中最小的  $L$  個特徵值加起來，就會是系統的基態能量  $E(++)$ 。

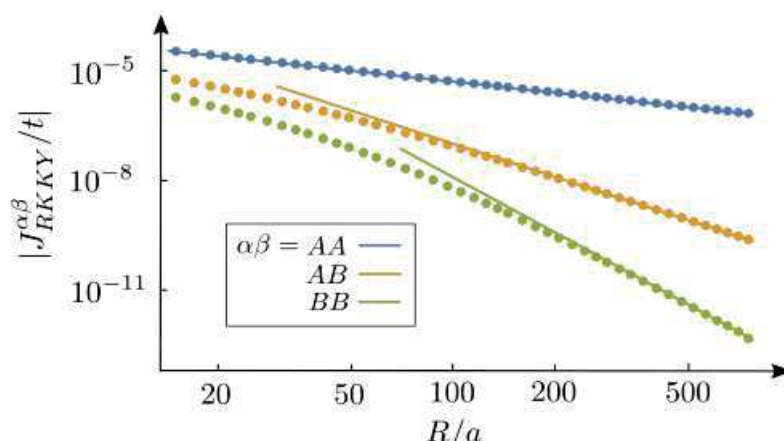
狀態二:接著把  $H_{+-\uparrow}$  和  $H_{+-\downarrow}$  分別做數值對角化，總共會得到  $2L$  個特徵值，根據半填滿，將其中最小的  $L$  個特徵值加起來，就會是系統的基態能量  $E(+ -)$ 。

### <四>將 $E(++)$ 、 $E(+ -)$ 代入 RKKY 的能量公式

所以我們就可以由  $E_{RKKY} = E(++) - E(+ -)$  得出 RKKY 的能量，然而因為  $E_{RKKY}$  的大小與雜質位置有關，因此將  $E_{RKKY}$  改寫為：

$$E_{RKKY}(|\Delta r|) = E_{++}(r_m, r_{m'}) - E_{+-}(r_m, r_{m'})$$

其中  $r_m$  和  $r_{m'}$  分別代表第 1 個雜質的座標和第 2 個雜質的座標， $|\Delta r| = |r_m - r_{m'}|$ 。我們將選擇任意的雜質座標和間距，再利用 matlab 做計算。



圖二：預期的模擬結果[9]，其中  $R$  為雜質間距、 $a$  為原子間距、座標刻度為雙對數刻度。點對應於數值計算出的數據、實線對應於其擬合的結果。

#### (四)預期結果

我們會先選擇鑽石晶格的 AA、AB、BB 子晶格作為數值模擬的練習對象，從模擬結果中可以了解在一維平帶系統中雜質間距跟 RKKY 能量的關係。我們預期模擬的結果會是如圖二所示。對於 AA 子晶格，我們預計一維金屬的 RKKY 能量會以  $\frac{1}{R}$  衰減。對於 AB 子晶格，我們預計一維金屬的 RKKY 能量會以  $\frac{1}{R^3}$  衰減。對於 BB 子晶格，我們預計一維金屬的 RKKY 能量會以  $\frac{1}{R^5}$  衰減。一維系統的鑽石晶格模擬完後，會再尋找其他種類的晶格進行模擬，或是會把系統推廣至二維進行模擬。

#### (五)參考文獻

- [1] M. A. Rudermann and C. Kittel, Phys. Rev. 96, 99 (1954).
- [2] K. Yosida, Phys. Rev. 106, 893 (1957).
- [3] T. Kasuya, Prog. Theor. Phys. 16, 45 (1956).
- [4] 在整個運作程序中，我們使用「RKKY 交互作用」來指兩種經典磁性雜質之間以任何載子為媒介的間接交換作用，而不是將我們自己侷限於標準的 RKKY 近似。
- [5] J. Cao, H. A. Fertig, and S. Zhang, Phys. Rev. B 99, 205430 (2019).
- [6] D. O. Oriekhov and V. P. Gusynin, Phys. Rev. B 101, 235162 (2020).
- [7] G. Bouzerar, Phys. Rev. B 104, 155151 (2021).
- [8] G. Bouzerar, Phys. Rev. B 107, 184441 (2023).
- [9] K. Laubscher, C. S. Weber, M. Hünenberger, H. Schoeller, D. M. Kennes, D. Loss, and J. Klinovaja, Phys. Rev. B 108, 155429 (2023).

[10] 歐陽毅，一維半填滿電子系統 RKKY 作用之研究(2016)，東海大學碩士論文。

# Bell-type 不等式的原理與 IBMQ 操作

廖駿道 S10210027

指導教師:黃靜瑜

\*Email: [s10210027@thu.edu.tw](mailto:s10210027@thu.edu.tw)

## 摘要

了解 Bell-type 不等式的目的與原理，以及各種量子位元、量子閘的作用，最後試著透過電腦 IBMQ 的方式來實際驗證一次

### (一) 研究動機與研究問題

在1935年時，Einstein 等物理學家認為，量子力學曾被認為是存有疑問、不完整的，並提出局域隱藏變數(local hidden variables)來解釋量子力學的糾纏性質[2]。直到1964年 Bell 提出了一個數學不等式，說如果存在局域隱藏變數，則必須滿足一些狀態。而1982年 Alain Aspect 證明了違反不等式，因此不存在隱藏變數[3]。

而在1969年，John Clauser，Michael Horne，Abner Shimony 和 Richard Holt 四人提出了 CHSH不等式，使得 Bell equation 檢驗的實行更容易。

而在文獻[1]中，在IBMQ上只有簡單的以最大違反值去驗證CHSH不等式，而接著下面將會嘗試在IBMQ上實現CHSH不等式在不同情況時，要如何使用量子閘改變線路，並測得預期的結果。

### (二) 文獻回顧與探討

在文獻[1]中，主要講述了 Bell equation 與 CHSH不等式的原理並簡單地在IBMQ上實現之。文中首先介紹了基本的位元、量子閘及基底測量的概念，並解釋了何為糾纏態，接著就是貝爾不等式：

$$|E(\hat{a}, \hat{b}) - E(\hat{a}, \hat{c})| - E(\hat{b}, \hat{c}) \leq 1$$

$E(\hat{a}, \hat{b})$ ,  $E(\hat{a}, \hat{c})$  和  $E(\hat{b}, \hat{c})$  是每個粒子在任意方向上的自旋測量的乘積的平均值：

$$E(\vec{a}, \vec{b})_{QM} = \langle \Psi^- | \vec{\sigma} \cdot \hat{a} \otimes \vec{\sigma} \cdot \hat{b} | \Psi^- \rangle = -\cos(\theta_{ab})$$

也就是只要在Bloch sphere 上選擇任意三個粒子方向，得出測量乘積的平均值，就能驗證不等式。

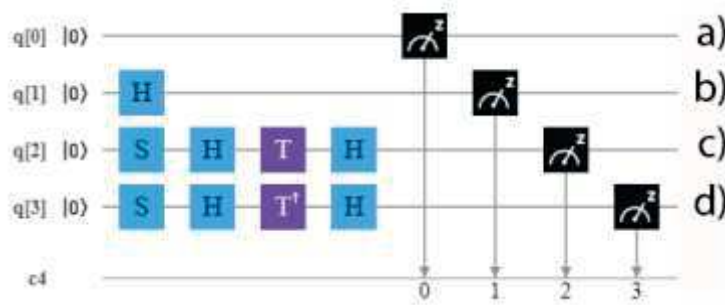
而CHSH不等式在實驗設計上更方便。CHSH不等式只需要測量兩個粒子的兩種不同設定，並且不需要知道每個粒子的確實狀態，只需要計算相關的觀測量。CHSH不等式：

$$|E(\hat{a}, \hat{b}) - E(\hat{a}, \hat{b}') + E(\hat{a}', \hat{b}') + E(\hat{a}', \hat{b})| \leq 2$$

在文獻中是設：

$$a = X, \quad a' = Z, \quad b = W \equiv \frac{(\hat{z} + \hat{x})}{\sqrt{2}}, \quad b' = V \equiv \frac{(\hat{z} - \hat{x})}{\sqrt{2}}$$

在IBMQ上線路的表示為：



圖(一) a)  $\hat{z}$  , b)  $\hat{x}$  , c)  $\hat{w}$  and d)  $\hat{v}$

之後在糾纏態下得出兩個粒子之間的測量乘積平均值，代回CHSH不等式。得出期望值為  $2\sqrt{2} > 2$ ，違反了chsh不等式，證明在糾纏態下不存在隱藏變數。

### (三) 研究方法及步驟

#### 一、基本知識

##### 1. Qubit(位元)

傳統電腦以位元為基本單位，而量子電腦有量子位元。量子位元有兩個可能的值： $|0\rangle \equiv |\uparrow\rangle$  和  $|1\rangle \equiv |\downarrow\rangle$ 。主要區別在於是否有可能疊加態。這些狀態可以描述為： $|\psi\rangle = \alpha |\uparrow\rangle + \beta |\downarrow\rangle$ 。

其中  $\alpha$  和  $\beta$  是複數且  $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$  (歸一化)，而一般這可以用布洛赫(Bloch)表示為：

$$|\psi\rangle = \cos\frac{\theta}{2} |0\rangle + e^{i\phi} \sin\frac{\theta}{2} |1\rangle$$

其中  $\theta$  和  $\phi$  定義半徑為 1 的三維球體上的一點。在這種情況下，基底向量定義了所謂的計算基底。

##### 2. Gate(閘)

量子閘是可以改變量子位元狀態的矩陣，而且能使其保持歸一化。常見的有 Pauli 矩陣：

$$X = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, Y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, Z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

以及 Hadamard gate、S gate(Phase gate)、T gate：

$$H = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}, S = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & i \end{pmatrix}, T = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{i\phi/4} \end{pmatrix}$$

還有 Controlled-NOT (CNOT):

$$\text{CNOT} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

在測量時，皆以z為基底，所以會用不同的閘去做轉換的動作。

### 3. Entangled states (糾纏態)

也是古典與量子行為之間的主要差異。如果兩個量子位元的複合狀態無法被寫成乘積狀態:

$$|\Psi\rangle = |\psi_1\rangle \otimes |\psi_2\rangle$$

那麼它就被認為是糾纏的。

最常見的糾纏態為Bell's states:

$$|\Psi^+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|10\rangle + |01\rangle), |\Psi^-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|01\rangle - |10\rangle)$$

$$|\Phi^+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|00\rangle + |11\rangle), |\Phi^-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|00\rangle - |11\rangle)$$

## 二、研究方法

選擇了使用 CHSH不等式 做測量

原理:

現在有兩個人Alice 與 Bob，兩個人可以各選一個粒子:

Alice: A、a ; A ∈ {A+、A-} 、 a ∈ {a+、a-}

Bob: B、b ; B ∈ {B+、B-} 、 b ∈ {b+、b-}

也就是 A,a,B,b ∈ {-1,+1}

(A-a,A+a) ∈ {(0, ±2), (±2,0)}

$$F = |\langle AB \rangle - \langle Ab \rangle + \langle aB \rangle + \langle aB \rangle| \leq 2$$

$$\langle AB \rangle = \langle \psi | \hat{A} \otimes \hat{B} | \psi \rangle = \cos\theta_{AB}$$

$$F = |\cos\theta_{AB} - \cos\theta_{Ab} + \cos\theta_{aB} + \cos\theta_{ab}|$$

接著我們要先創造一個糾纏態後，在其上對兩個粒子之間的乘積做測量。

各方向粒子:

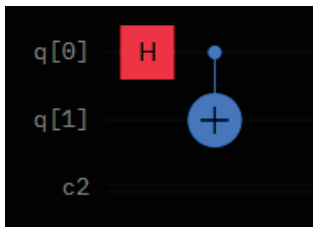
$$A = X$$

$$a = Z$$

$$B = W = \alpha Z + \beta X$$

$$b = V = \alpha Z - \beta X, (\alpha^2 + \beta^2 = 1)$$

透過Hadamard gate 以及 CNOT 得出其中一種糾纏態 (Bell's states皆可):



圖(二)  $|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|00\rangle + |11\rangle)$

並在右方將不同粒子的方向轉回Z基底:

X: H

W: S H P H

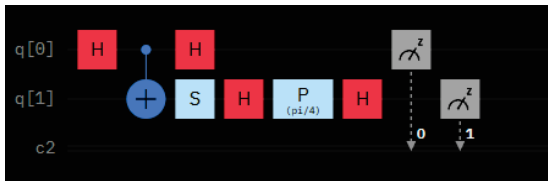
V: S H P† H

( P 為 Phase gate =  $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{i\theta/2} \end{pmatrix}$  , 由X向粒子之間的夾角決定P的 $\theta$  , 接著會以不同的 $\theta$ 去做測量 )

#### (四) 預期結果

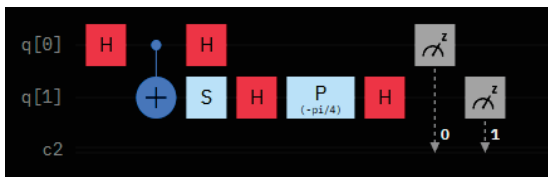
對兩個粒子之間的乘積做測量:

XW:



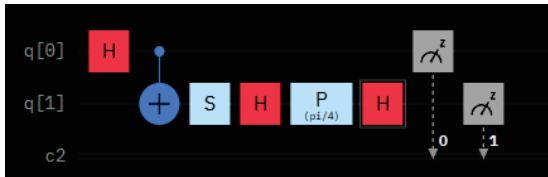
圖(三)

XV:



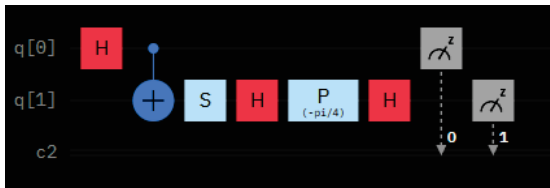
圖(四)

ZW:



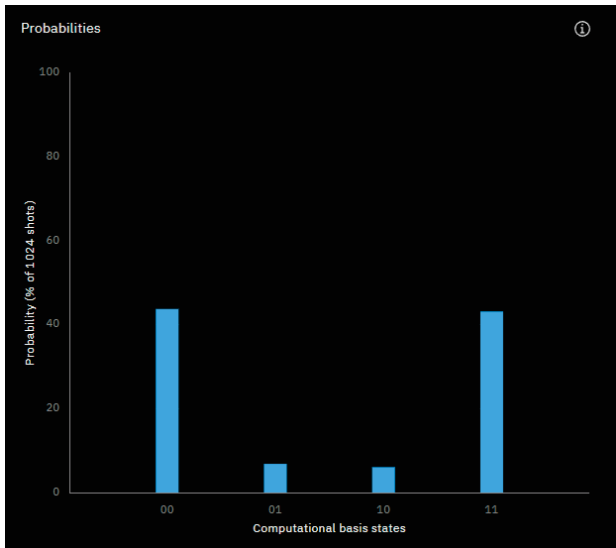
圖(五)

ZV:



圖(六)

每個線路有其對應的期望值長條圖:

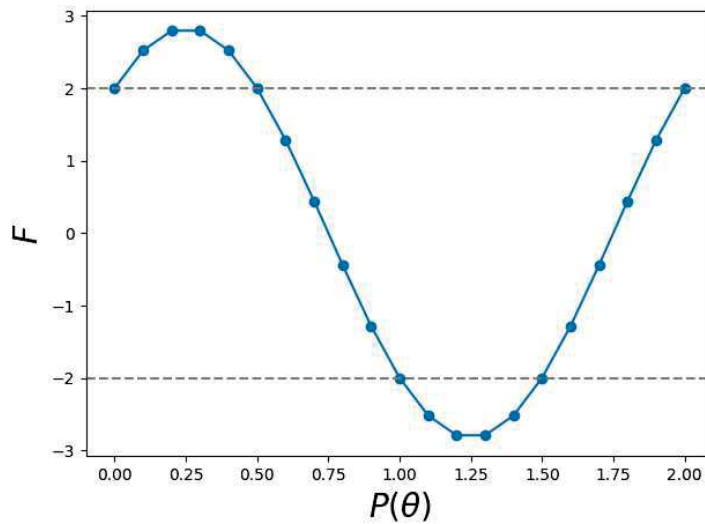


圖(七)

$|00\rangle + |11\rangle - |10\rangle - |11\rangle$  之值就是兩粒子乘積之期望值，將值代回CHSH不等式:

$$F = |\langle AB \rangle - \langle Ab \rangle + \langle aB \rangle + \langle aB \rangle| = |\langle XW \rangle - \langle XV \rangle + \langle ZW \rangle + \langle ZV \rangle|$$

在不同 $P(\theta)$ 可得以下結果:



圖(八)  $P(\theta)$ 單位為 $\pi$

可以看到在  $0 < \pi < \frac{\pi}{2}$  及  $\pi < \theta < \frac{3\pi}{2}$  等處皆違反了CHSH不等式。



**(五) 参考文献**

[1] Analysis of the Bell-type inequalities on the IBM's open-access quantum computer (Authors: David Cabo Almeida)

[2] Bell, J.S. Physics Physique Fizika, 1, 195 (1964).

[3] A.Aspect, P. Grangier,and G. Roger, Phys. Rev. Lett. 49,91 (1982)

# Use distribution of Hamming distances to determine the phase transitions of the clock model and Generalized xy model.

李宗翰 (S10210028)

指導老師:吳桂光

\*Email:s10210028@thu.edu.tw

## 摘要

clock model 在不同的  $q$  時會有不同的相變型態，而我嘗試使用 Hamming distances 的分佈機率，經過數據擬和後，來判斷不同  $q$  以及系統尺寸的 clock model 相變的臨界溫度。

## 研究計畫內容

### (一) 研究動機與研究問題

由於近年來機械學習的技術越來越成熟，我們已經可以透過機械學習來分辨不同相之間的差異，並從中找出臨界溫度。但是這些方法大多都需要先驗知識，因此在面對沒有先驗知識的情況下，計算會變得十分困難。因此我想要了解如果在沒有先驗知識；並且不依賴特定的物理量的條件下，要如何只利用自旋配置的原先數據找出臨界溫度。

而這篇論文[參考文獻1]中的方法，只需要用到資料集中的自旋配置，十分符合上述的條件。因此我在這次研究中，將這個方法套用在了clock model上，在這個過程中學習python的程式語言技巧，以及論文相關的物理知識。

### (二) 文獻回顧與探討

在一般的磁性系統中，我們可以利用序參量或是磁化率來判斷它的相變溫度。但是受geometric frustration影响的自旋系統，由於其幾何性質導致不存在唯一的能量最低態，導致科學家在研究相變的過程中出現困難。之後有科學家發現，Hamming distances的分布可以用來檢測受geometric frustration影响的自旋系統的相變，而且不需要先驗知識。[參考文獻1]

這次所使用的clock model被視為xy model的離散版，這個模型的Hamiltonian可以寫成：

$$H_{clock} = - \sum_{\langle i,j \rangle} \cos(\theta_i - \theta_j)$$

而在位置 $i$ 的自旋可以用 $\theta_i = 2\pi n_i/q$ 來表示，其中 $n_i = 0, 1, 2, \dots, q-1$ ，而 $\langle i, j \rangle$ 表示最近鄰的自旋。[參考文獻2]

clock model在 $q < 5$ 的時候為Ising-like相變，只會發生一次相變。而當 $q > 5$ 之後會出現KT相變，會存在兩個不同的相變溫度 $T_{c1}$ 和 $T_{c2}$  ( $T_{c2} > T_{c1}$ )。當溫度小於 $T_{c1}$ 時為LRO相，而介於 $T_{c1}$ 和 $T_{c2}$ 之間的相為QLRO相，而當溫度大於 $T_{c2}$ 時為無序相。[參考文獻3]

### (三) 研究方法及步驟

兩個自旋配置 $\sigma$ 和 $\sigma'$ 之間的歸一化Hamming distances定義如下：

$$D(\vec{\sigma}, \vec{\sigma}') = \frac{1}{N} \sum_i \left( \frac{1}{2} - \sigma_i \sigma'_i / 2 \right)$$

由這個公式得出的D，滿足相同的配置D=0，兩個完全相反的配置之間D=1。對於完全不相關的資料集，Hamming distances會以D/N=1/2為中心的高斯分佈。

而以下是這次我所使用的clock model資料集配置：

q=2(L20): 溫度0.5~4，每0.05劃分一個溫度，共70個溫度，每個溫度1000筆資料，共70000筆資料。

q=3(L20): 溫度0~3，每0.05劃分一個溫度，共60個溫度，每個溫度1000筆資料，共60000筆資料。

q=6(L20): 溫度0~1.5，每0.01劃分一個溫度，共150個溫度，每個溫度1000筆資料，共150000筆資料。

q=6(L60): 溫度0.6~2.1，每0.01劃分一個溫度，共150個溫度，每個溫度1000筆資料，共150000筆資料。

接著我畫出了Hamming distances隨著溫度T的分佈圖，在clock model q=2、3的時候，在圖FIG.1中只會看到兩個區域，分別代表LRO相以及無序相，而在低溫的時候Hamming distances可能的值只有2個，這是因為低溫的時候系統為有序相，因此在同一筆資料中其自旋方向幾乎相同，因此兩筆不同資料之間的自旋配置不是完全相同就是完全相反。而根據Hamming distances的定義，相同及相反的自旋配置其D分別等於0和1，因此低溫狀態下，q=2時D的值只會出現0和1。而q=3則因為沒有完全相反的配置， $\sigma_i \sigma'_i$ 所出現的值只能為:1、-0.5，因此D可能出現的值只能為:0、0.75。而隨著溫度逐漸上升，變為無序相之後，自旋的排列開始混亂，因此P(D)=0、1的峰值會逐漸偏向中間(0.5)，並且P(D)會以0.5為中心呈高斯分佈，代表每種自旋配置的機率都相同。

而在clock model q=6的時候可以看出三個不同的區域，分別代表了LRO相、QLRO相、無序相，從FIG.2中可以看出在低溫的時候Hamming distances可能的值有4個。這是因為在q=6的時候，自旋的方向不再是只有完全相同和相反，而 $\sigma_i \sigma'_i$ 所出現的值有可能為:1、0.5、-0.5、-1，因此D可能出現的值為:0、0.25、0.75、1一共四個。而隨著溫度逐漸上升，P(D)=0、1的峰值會逐漸偏向中間(0.5)，此時為QLRO相。當溫度夠高到達無序相時，P(D)會以0.5為中心呈高斯分佈，代表每種自旋配置的機率相同。

FIG.1 跟 FIG.2 中的白色虛線代表了真實的相變溫度，接下來我會利用Hamming distances 分佈的第一個峰值，嘗試去判斷真實的相變點。

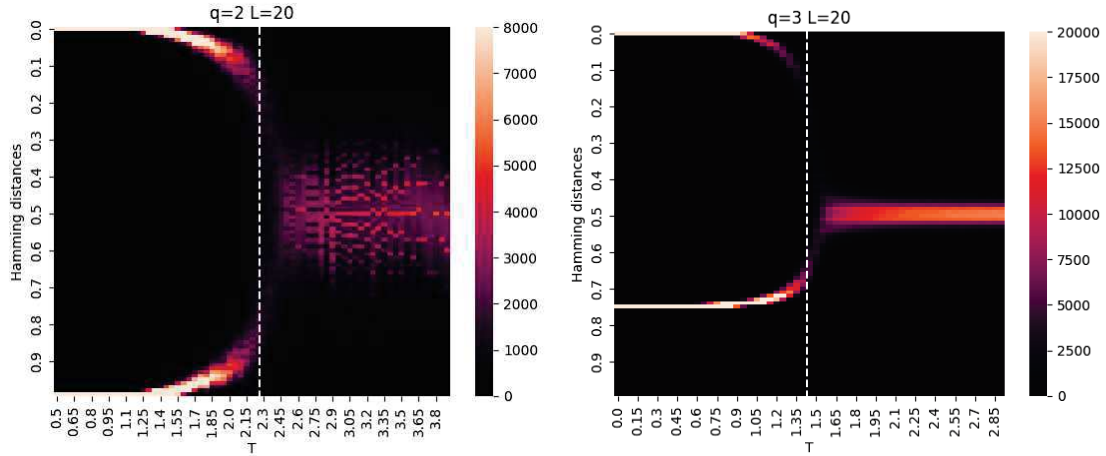


FIG.1. clock model : [q=2、L=20、臨界溫度:2.27]、[q=3、L=20、臨界溫度:1.483]，Hamming distances隨溫度的heatmap

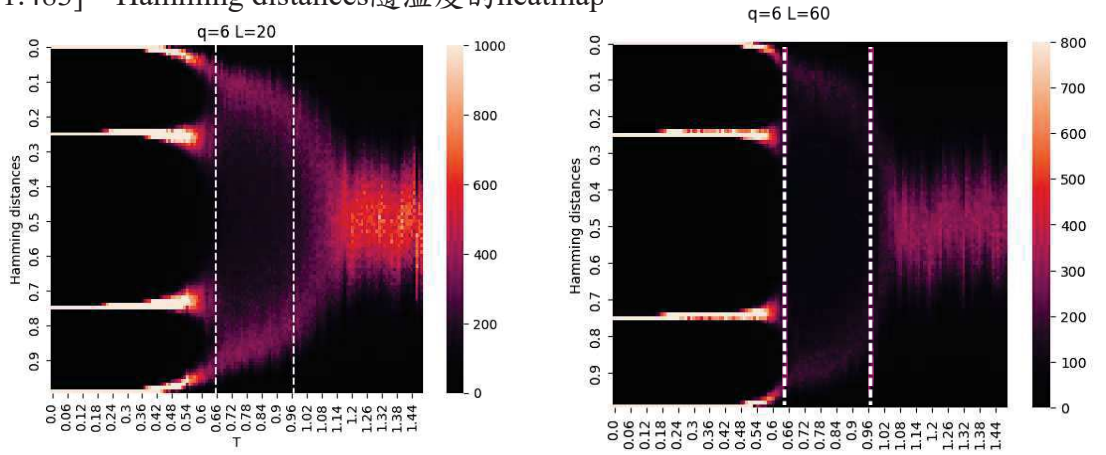


FIG.2. clock model : [q=6、L=20]、[q=6、L=60]、臨界溫度:  $T_{c1} = 0.644$ ， $T_{c2} = 0.9605$ ，Hamming distances隨溫度的heatmap。

接著我利用histogram函式將Hamming distances分為100個區域，計算出每個區域內的分佈數量，將其除以總數得出該數值的Hamming distances對應的分布機率 $P(D)$ 。接著利用curve fit函數將不同溫度的 $P(D)$ 分布，對兩個高斯函數的和來進行擬和。而因為 $P(D)$ 分佈對稱於0.5，因此擬和的範圍為 $P(D) \in [0,0.5]$ 即可(為了擬和更加的方便，我選定的範圍為 $[0,0.6]$ ，和論文不同)，而目標函數如下:

$$f(D) = \frac{A}{\Delta\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{\left(\frac{D-D_0}{\Delta}\right)^2}{2}\right] + \frac{A'}{\Delta'\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{\left(\frac{D-D_0'}{\Delta'}\right)^2}{2}\right]$$

(在q=2、3、範圍 $P(D) \in [0,0.6]$ 時，低溫時只會有一個峰值，因此目標函數為單個高斯函數) 公式為:

$$f(D) = \frac{A}{\Delta\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{\left(\frac{D-D_0}{\Delta}\right)^2}{2}\right]$$

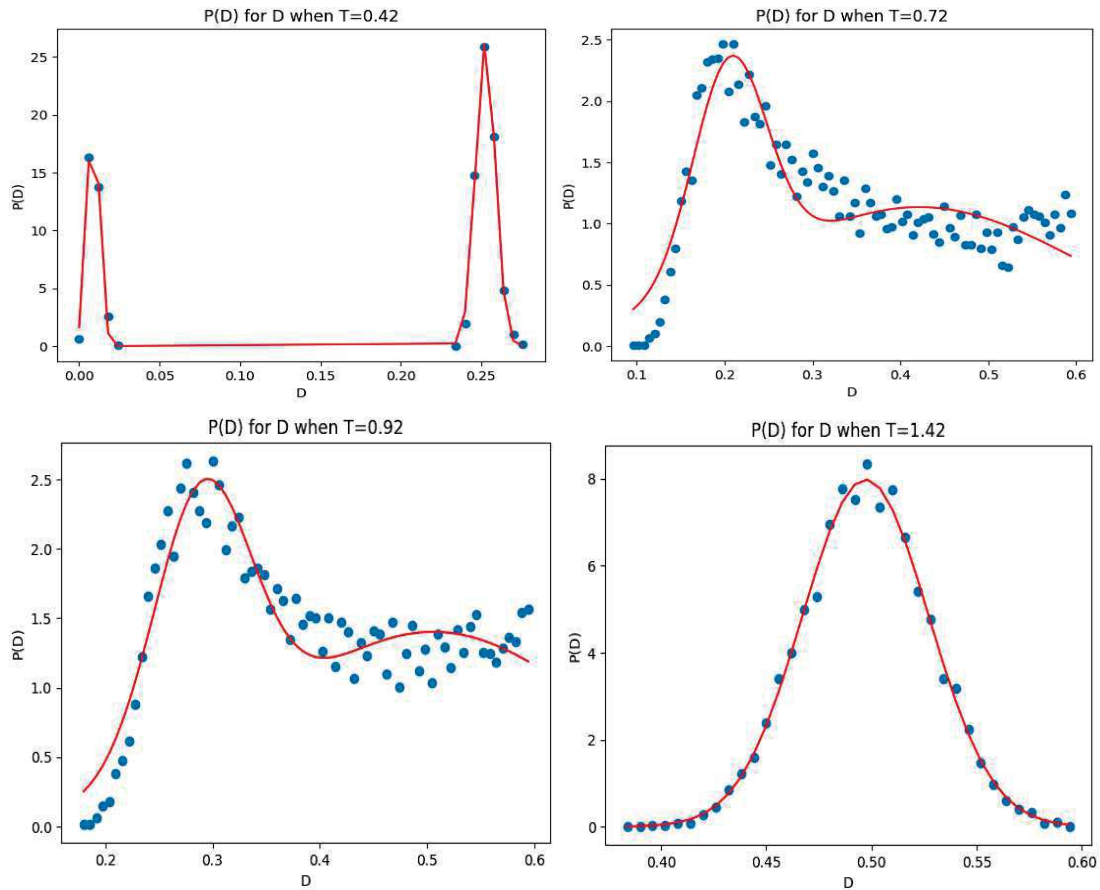


FIG.3.以clock model  $q=6$ 、 $L=20$ 為例，在溫度 $T$ 分別為0.42、0.72、1.02、1.42時，curve fit函數對不同溫度的 $P(D)$ 分佈，對兩個高斯函數的和進行擬和的曲線。

FIG.3擬和出來的結果如下：

[ $T=0.42$ :  $D_0 = 0.00868$ 、 $D_0' = 0.25273$ ]、[ $T=0.72$ :  $D_0 = 0.20598$ 、 $D_0' = 0.42143$ ]  
 [ $T=0.92$ :  $D_0 = 0.29042$ 、 $D_0' = 0.50563$ ]、[ $T=1.42$ :  $D_0 = 0.4972$ ]。可以看到隨著溫度升高， $P(D)$ 的峰值會逐漸偏向0.5。要注意的是，在高溫的時候由於Hamming distances的分佈只有一個峰值，此時目標函數需要改為單個高斯函數。因此在溫度 $T > 1.03$ 後我會將目標函數改為單個高斯函數，

接下來將每個不同溫度所對應的第一個峰值( $D_0$ )作圖，從峰值的變化判斷相變點。

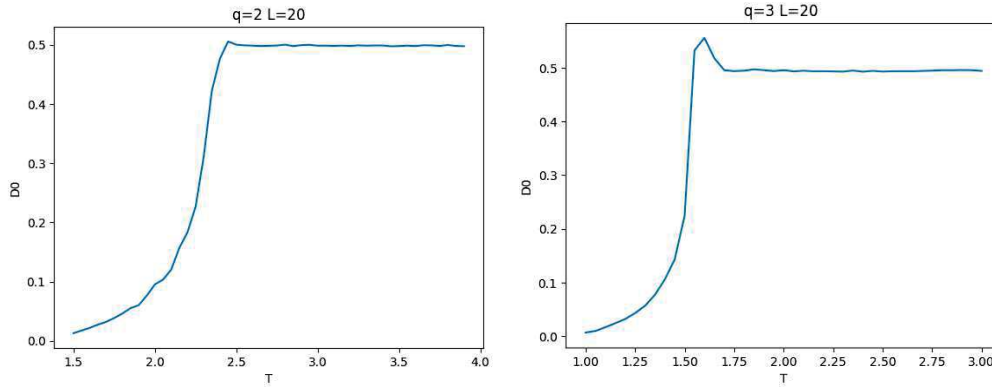


FIG.4. clock model :  $[q=2, L=20]$ 、 $[q=3, L=20]$ ， $D_0$ 隨溫度 $T$ 的關係圖。

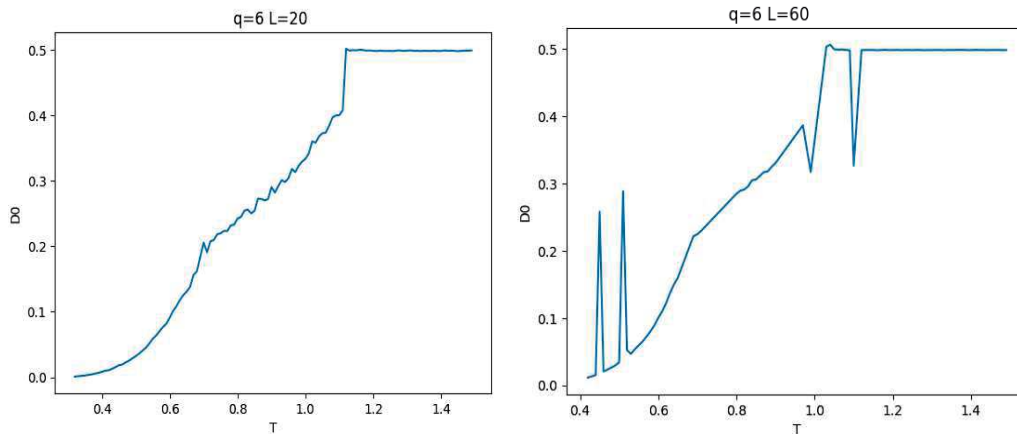


FIG.5. clock model :  $[q=6, L=20]$ 、 $[q=6, L=60]$ ， $D_0$ 隨溫度 $T$ 的關係圖。

\*其中 $[q=3, L=20]$ 、 $[q=6, L=60]$ 的曲線中間有異常的突起，這是因為在設定擬和參數的時候需要手動設置，而這些異常點是沒有設置到的。而目前發現在擬和時把curve fit函數更改為savgol filter函數可以解決這個問題。

FIG.4和FIG.5中，其斜率變化最大的點所對應的溫度，就代表臨界溫度。可以看到在 $q=2, 3$ 時只會有一個變異點，代表只有一次的相變。而 $q=6$ 的clock model為KT-like相變，有兩個相變點分別位在兩個斜率變化最大時的溫度上。並且兩個不同系統尺寸的 $T_{c1}$ 是相近的，而 $T_{c2}$ 隨著系統尺寸的增加，相變點也會往左移，而更加地接近真實的臨界溫度。

#### (四) 預期結果

1. 此種方法可以應用在Generalized xy model上，來證明此種方法可以應用在不同的模型上。
2. 利用 $D_0$ 去判斷在 $q=6$ 的clock model的相變點，隨著系統尺寸增加， $T_{c1}$ 不變，而 $T_{c2}$ 會隨著系統尺寸的增加，而往左偏移。
3. 利用有限尺寸縮放來推測相變點。

#### (五) 參考文獻

[1] Wen-Yu Su, Feng Hu, Chen Cheng, and Nvsen Ma, Berezinskii-Kosterlitz-Thouless phase transitions in a Kagome spin ice by a quantifying Monte Carlo process: Distribution of Hamming distances, Phys. Rev. B 108, 134422 (2023)

- [2] Kwai-Kong Ng and Min-Fong Yang, Unsupervised learning of phase transitions via modified anomaly detection with autoencoders, *Phys. Rev. B* 108, 214428 (2023)
- [3] S. Chatterjee, S. Puri, and R. Paul, Ordering kinetics in the q-state clock model: Scaling properties and growth laws, *Phys. Rev. E* 98, 032109 (2018)

# 矽奈米線紙之奈米線/奈米線介面於場效電晶體之電性研究

王耀群(s10210034)\*

指導教師：蕭錫鍊 教授

\*Email: [s10210034@thu.edu.tw](mailto:s10210034@thu.edu.tw)

## 摘要

半導體奈米線可以作為半導體元件中的材料，本身作為奈米線可以為元件提供額外的物理特性，例如：機械可撓性，使奈米線成為有趣的半導體材料。本篇研究中，我們計畫以 VLS (Vapor-Liquid-Solid) 的方式於 LPCVD 製成 n 型矽奈米線，將矽奈米線沉積製成矽奈米線紙，並轉移至基板上，將矽奈米線紙濺鍍上金屬並以光學微影蝕刻出不同距離的金屬源極、汲極，製成 top-gate 之場效電晶體 (FET)。電極通道長度小於矽奈米線時，電流可以依靠矽奈米線直接連接電極；電極通道大於矽奈米線時，則需要依靠奈米線/奈米線交接的介面形成通路傳遞電流。由於不同的電極距離會改變矽奈米線傳遞電流的性質，進而影響電性，本實驗將會透過不同電極通道長度，研究矽奈米線的介面行為與其在 FET 內的電性。

## 研究計畫內容

### (一) 研究計畫與研究問題

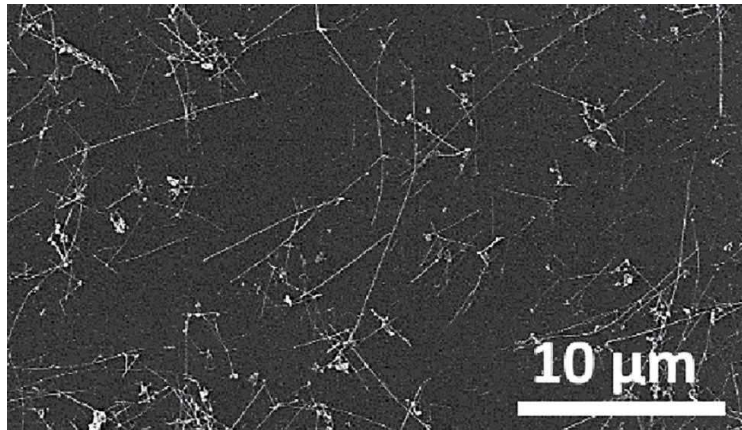
矽奈米線紙 (Si nanonet) 可以作為半導體元件中的結構，相較於一般的半導體具備其他物理性質，例如機械可撓性、光學透光性[1]，其製程的電子元件也能擁有上述性質，例如可以製造可撓式的薄膜電晶體、可撓式的矽奈米線太陽能電池。

矽奈米線紙指的是將奈米線隨機分布並沉積於平面上，其中矽奈米線的長度分布、直徑分布、位置、朝向都是隨機的，如圖(一)。矽奈米線的長度、直徑有關製成方法與製程工藝，不同幾何形狀的奈米線分布是隨機的，分布的數量則與矽奈米線的密度有關。考慮到矽奈米線作為線的物理型態，不同密度的矽奈米線紙會因為線的堆疊而對電流傳導產生影響，使奈米線/奈米線介面成為電流傳導的途徑之一，並影響電性[1]。

矽奈米線紙 FET 的電性受到 FET 裝置的幾何形狀影響 (電極距離長、寬)，相對於單一結構的奈米及半導體元件，這提供了新的自由度以控制其電性[2]。矽奈米線的長度可以長到數微米，大約為 10 微米左右。當以矽



奈米線紙作為半導體連結源極、汲極時，其裝置長度（源極至汲極的距離）小於 10 微米時，矽奈米線能夠直接連接；裝置長度大於 10 微米時，矽奈米線必須依靠奈米線/奈米線介面傳遞電流。由於奈米線/奈米線介面在矽奈米線紙中廣泛分布，如圖(一)細線重疊處，在研究奈米線紙製成之電子元件時，其介面性質是影響電子元件性能至關重要的一部分。

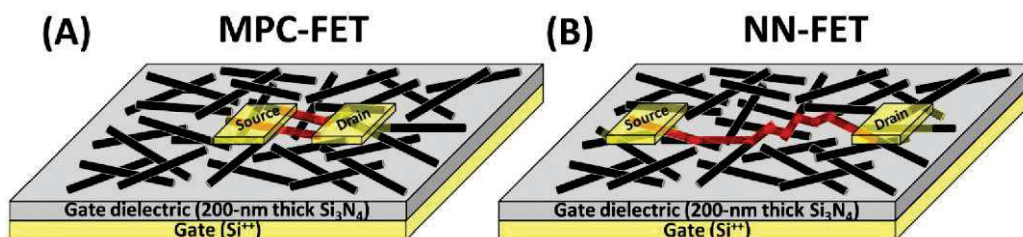


圖(一) 矽奈米線紙之 SEM 圖像

奈米線作為較為新穎的半導體材料，對於其電性、乃至介面性質等重要性質已有部分研究[1][2]。但是同一材料於不同製備方式、乃至不同的電子元件中可能會表現出不同的特性。因此，於本研究中，我們通過 LPCVD 的方式製備矽奈米線紙，將其製成擁有不同裝置長度的 top-gate FET，藉此研究矽奈米線紙中奈米線/奈米線介面的電性。

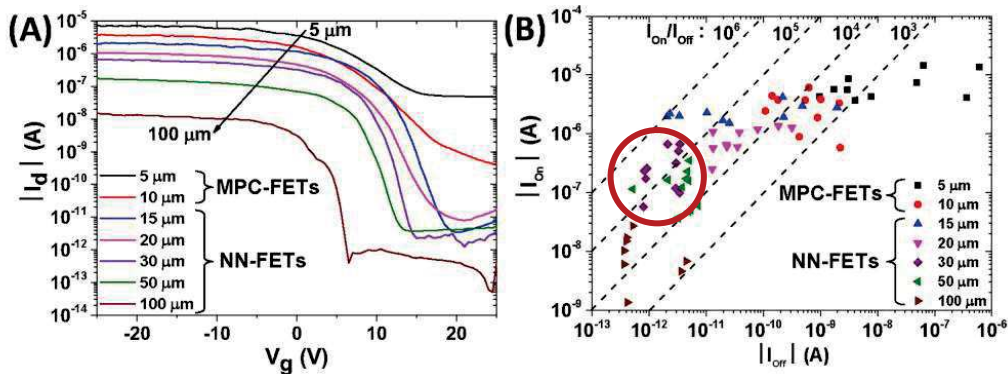
## (二) 文獻回顧與探討

根據 Maxime Legallais 等人研究[2]，利用 VLS 方法製成 p 型矽奈米線紙，再利用低溫燒結 (sintered) 形成奈米線/奈米線介面，並將其製成類似 TFT 結構的 bottom-gate FET，如圖(二)。



圖(二) (A)奈米線直接連接 FET (B)奈米線/奈米線連接 FET

由於裝置長度 (源極至汲極的距離) 會影響矽奈米線是否可以直接連接兩個電極, 當裝置長度小於奈米線長度時, 會形成奈米線直接連接 FET (Multiple-Parallel-Channel FET, MPC-FET), 如圖(二)(A)。反之, 會形成奈米線/奈米線連接 FET (Nanonet FET, NN-FET), 如圖(二)(B)。再利用位於底下的 bottom-gate 控制 FET 內的載子流動並測量其電性, 如圖(三)。



圖(三) 不同裝置長度 FET 的電性。(A)  $I_d - V_g$  曲線 (B)  $I_{on} - I_{off}$  特性

Maxime Legallais 等人說明, 通常情況我們可能會假設奈米線直接連接 FET (MPC-FET) 會比奈米線/奈米線連接 FET (NN-FET) 有更好的電性, 因為奈米線/奈米線介面可能會在晶面形成障壁電位進而使 FET 電性下降。但根據圖(三)(B), MPC-FET 雖然擁有更高的 ON current, 但同時也有更高的 OFF current, 使其 ON-OFF ratio 約為  $10^3$ , 是一眾裝置長度中最小的, 這將不利於 FET 的控制以及擁有較大的漏電流; NN-FET 相較於 MPC-FET 則有較好的 ON-OFF ratio, 其中裝置長度 30 微米為  $10^6$ , 圖(三)(B)紅圈, 是所以裝置長度中表現最佳的。

根據 John Y. W. Seto 研究[3], 晶面懸掛鍵的存在會導致能隙的形成, 這些能隙能夠捕獲和釋放自由載子。能隙的大小受到結晶物質、閘極電壓影響, 並且能隙能使低能量的載子不容易跨越晶面, 使得漏電流減少, 改善電晶體的性能。使得晶面性質對於電子元件是非常重要的, 因為上述特性會對其電性造成許多不同的影響。

### (三) 研究方法及步驟

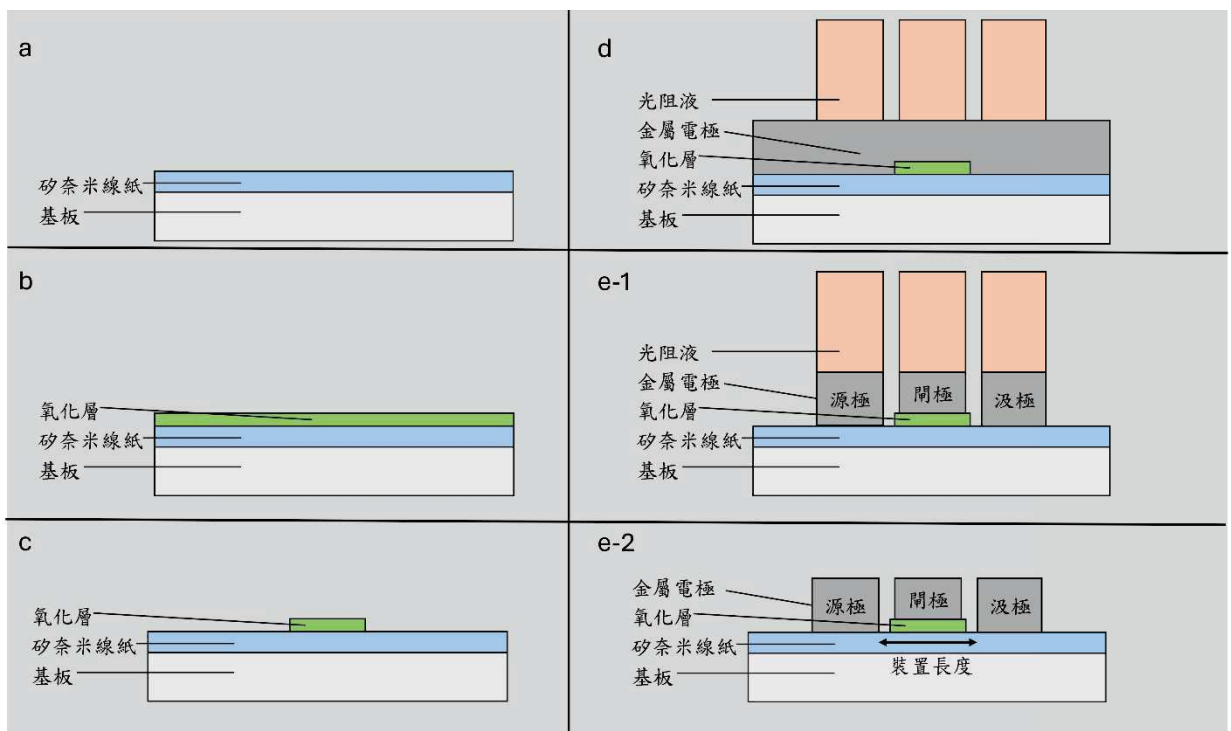
#### 1. 矽奈米線紙製備

- a. 將基板以雷射切割成適合的大小, 並且清洗基板
- b. 將基板鍍上黃金顆粒, 以催化矽奈米線生長

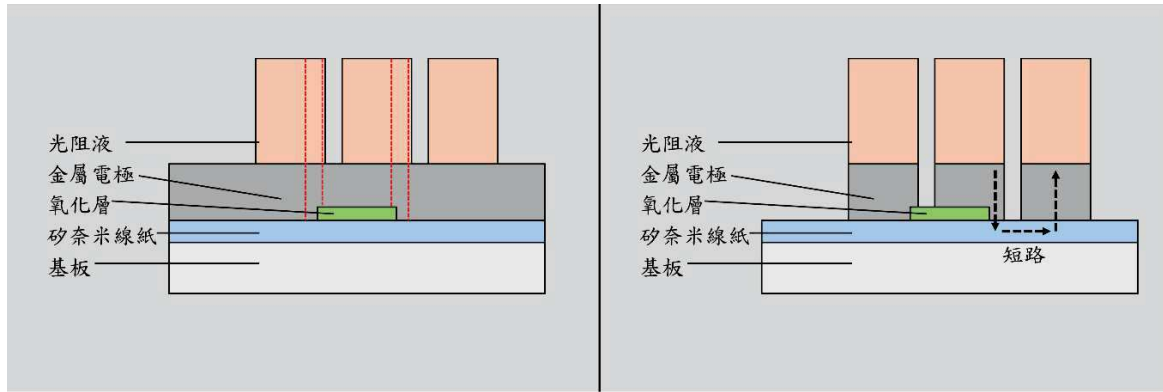
- c. 於 LPCVD 內通入甲矽烷 (Silane)、磷化氫製成 n 型矽奈米線
- d. 將製程好的矽奈米線退火
- e. 將基板置於有機溶液使用超音波將奈米線稀出
- f. 將有機溶液沉積於硝化纖維素薄膜上，製程矽奈米線紙

2. FET 製備，如圖(四)

- a. 將矽奈米線紙轉移到玻璃基板上
- b. 鍍上氧化矽薄膜作為 FET 閘極的絕緣體
- c. 以光學微影將氧化矽薄膜蝕刻出不同大小作為通道長度
- d. 濺鍍金屬作為電極
- e. 以光學微影將氧化矽兩側金屬蝕刻，以製程源極、閘極、汲極
- f. 將 FET 退火，使源極、汲極金屬電極與矽奈米線形成歐姆接觸



圖(四) FET 置備示意圖



圖(五) FET 置備誤差示意圖

3. 電性測量，對不同通道長度的 FET 電晶體測量電性，若在置備 FET 的電極時有誤差使得閘極連接到矽奈米線紙時會發生短路，換言之，可以透過是否有短路判斷此 FET 是否製備完善，如圖(五)。

#### (四) 現有結果及討論

矽奈米線紙在本實驗室已有充分的置備經驗，但仍然在一些細節仍有改善空間，比如矽奈米線紙的轉移部份。另外，有關 FET 電晶體置備以及光學微影操作方面仍然處在設計階段，比如 FET 電極的分布以及具體裝置長度，必須符合本實驗室過往置備矽奈米線的長度去設計裝置。

#### (五) 個人貢獻主要項目及比重

1. 實驗項目設計 80%
2. 置備矽奈米線、FET 裝置設計 80%
3. 數據測量與分析 60%

#### (六) 預期結果

1. 置備並轉移矽奈米線紙
2. 對奈米線/奈米線介面性質做出結論

#### (七) 結論

本實驗大致分為三個部分：矽奈米線紙的置備、FET 裝置的合成、奈米線/奈米線介面的測量及分析，各個部份都有其挑戰，需要做好萬全的準備工作和設計實驗才能達到預期的結果。

## (八) 參考資料

[1]

Rabbani, M. G., Patil, S. R., Verma, A., Villarreal, J. E., Korgel, B. A., Nekovei, R., ... & Anantram, M. P. (2015). **Zero-bias photocurrents in highly-disordered networks of Ge and Si nanowires.** *Nanotechnology*, 27(4), 045201.

[2]

Legallais, M., Nguyen, T. T. T., Cazimajou, T., Mouis, M., Arjmand, T., Salem, B., & Ternon, C. (2020). **Role played by the nanowire/nanowire junctions in the electrical properties of semiconductor percolating silicon nanowire networks.** *Journal of Applied Physics*, 128(20).

[3]

Seto, J. Y. (1975). **The electrical properties of polycrystalline silicon films.** *Journal of Applied Physics*, 46(12), 5247-5254.

[4]

Ternon, C., Serre, P., Lebrun, J. M., Brouzet, V., Legallais, M., David, S., ... & Missiaen, J. M. (2015). **Low temperature processing to form oxidation insensitive electrical contact at silicon nanowire/nanowire junctions.** *Advanced Electronic Materials*, 1(10), 1500172.

# To transform classical data to quantum data worked on quantum computer

陳沛芸\*(S10210035)

指導老師:黃靜瑜

\*Email: [S10210035@thu.edu.tw](mailto:S10210035@thu.edu.tw)

## 摘要

本研究目的為探討古典數據轉換成量子數據的方法，以及如何輸入到量子電腦的量子線路上來進行運算。我們將一組  $N=2^n$  個數據變成量子態的機率振幅，即有  $n$  個量子位元，並使用 Singular value decomposition 和 Schmidt decomposition 的方法，使我們能夠將量子態分解並求出量子態相位的角度，輸入到量子線路上進行運算。最後目的希望是設計一套自動轉換數據及分解量子態的程式碼，使我們能夠將數據的轉換自動化，這樣在未來使用量子電腦進行運算及分析上會更加便利。

## 研究計畫內容

### (一) 研究動機與研究問題

隨著科學的進步，以及大家對量子力學的了解，漸漸地有許多學者致力於發展量子電腦；而在1994年，Peter Williston Shor提出量子質因數分解演算法，證明了量子電腦可以在短時間解開傳統電腦需要用數十年才能解決的問題，因此，只要發展出合適的量子演算法，就能加速解出傳統電腦面臨到的問題。

然而，在傳統電腦中，我們需要一筆數據使古典電腦進行演算及練習，量子電腦也需要一筆數據，但是我們現在都只擁有古典數據，而沒有量子數據，於是，我們可以將古典數據轉換成量子數據來進行演算。

所以，我的目的希望是將我們現有的數據變成量子態，成功輸入到量子電腦中，而將古典數據轉換成量子數據的方法有很多種，我們只要能夠使古典數據轉成量子數據後，輸入至量子電腦的量子線路上，就能夠進行演算。

最終的目的，是希望能夠發展出一套程式碼，使我們能夠輸入古典數據後，電腦自動幫我轉換成量子數據，直接能夠輸入到量子線路上，進行演算及運用，使我們能更加便利使用量子電腦進行量子模擬。

### (二) 文獻回顧與探討

Kumar Ghosh(2021)提出希望將在未來可以順利將古典電腦的數據轉換成量子數據，輸入到量子電腦去做運算。然而，將數據轉換的方法有很多種，而我們選用作者提出的方法，將Hilbert Space的空間，使用旋轉矩陣改變其相位。因此，需要一個角度 $\theta$ ，利用旋轉矩陣來改變Hilbert Space的相位。

為了要求得 $\theta$ 的值，文獻中提到使用singular value decomposition與Schmidt decomposition這兩種方法，將一個量子態分解成

$$|X\rangle = \sum_i^N \lambda_i |\alpha_i\rangle \otimes |\beta_i\rangle \quad (1)$$

即可利用 $\alpha_i$ 與 $\beta_i$ 來求出 $\theta$ 的值，使我們可以轉換數據到量子電腦中進行運算。[1]

### (三) 研究方法及步驟

#### 一、數據轉成量子態

當我拿到一筆數據時，首先要先將這筆數據轉成量子態，將數據放置量子態的機率振幅中，再將此量子態歸一化，就是我們之後可以拿來進行運算的量子態。

$$X \rightarrow |X\rangle_{unnormal} \rightarrow |X\rangle_{normal}$$

#### 二、用向量以Hilbert Space基底的形式展開

量子態，也是一種向量，也可以使用矩陣做運算，而 $|0\rangle$ 跟 $|1\rangle$ 的矩陣定義為

$$|0\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2)$$

$$|1\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (3)$$

將上述的 $|X\rangle$ ，使用Hilbert Space基底的形式展開

$$|X\rangle = e^T A e \quad (4)$$

$e^T$ 為正交歸一的基底、 $A$ 為 $|X\rangle$ 的矩陣形式

#### 三、Singular value decomposition

我們將量子態寫成矩陣的形式，進行Singular value decomposition

$$A = U \Sigma V^+ \quad (5)$$

這些矩陣大小分別為 $A \in M_{m \times n}$ 、 $U \in M_{m \times m}$ 、 $V^+ \in M_{n \times n}$ 。

而 $\Sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{ij} & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & \sigma_{ij} \end{pmatrix} \in M_{m \times n}$ ，為對角化矩陣，當 $i \neq j$ 時， $\sigma_{ij} = 0$ ；

而當 $i = j$ 時， $\sigma_{ij} = \sigma_{ii} \neq 0$ ，且 $\sigma_{11} \geq \sigma_{22} \geq \sigma_{33} \geq \cdots \geq \sigma_{jj} = 0$ 。

#### 四、Schmidt decomposition

我們使用Singular value decomposition的結果，幫助描述Schmidt decomposition，Schmidt decomposition定義為：

$$|X\rangle = \sum_{i=1}^N \lambda_i |\alpha_i\rangle \otimes |\beta_i\rangle \quad (6)$$

$\lambda_i$ 為Schmidt coefficients。

結合Singular value decomposition的結果(5)

$$|X\rangle = \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^N A|e_i\rangle \otimes |f_j\rangle \quad (7)$$

其中，A為Singular value decomposition的結果，對應到(5)及(6)分別為

$$\lambda_i = \sigma_{ii} \cdot |\alpha_i\rangle = U|e_i\rangle \cdot |\beta_i\rangle = V^+|f_j\rangle$$

$|e_i\rangle$ 與 $|f_j\rangle$ 為Hilbert spaces的正交歸一的基底。

#### 五、求出對應的旋轉角度

求出 $|\alpha_i\rangle$ 與 $|\beta_i\rangle$ ，使用旋轉矩陣求出相對應的角度，旋轉矩陣的定義為

$$R(\theta) = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (8)$$

因此，旋轉矩陣分別作用在 $|0\rangle$ 跟 $|1\rangle$ 上，結果為

$$\begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta \\ \sin \theta \end{pmatrix} = \cos \theta |0\rangle + \sin \theta |1\rangle \quad (9)$$

$$\begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\sin \theta \\ \cos \theta \end{pmatrix} = -\sin \theta |0\rangle + \cos \theta |1\rangle \quad (10)$$

(9)與(10)的張量積須分別為 $\lambda_i|\alpha_i\rangle$ 與 $|\beta_i\rangle$ ，而從(6)可知 $\lambda_i|\alpha_i\rangle \otimes |\beta_i\rangle$ 的結果應該為N個量子態的疊加，而N就是數據的數量。

而在一條量子線路中，在旋轉矩陣的作用下，可以有 $|0\rangle$ 跟 $|1\rangle$ 兩種可能性，即為一條量子線路中能有兩筆數據；兩條量子線路，就能有 $2^2$ 筆數據；N條量子線路，就有 $2^n$ 筆數據。

由此可知，當我們擁有一組N個數據，若N為 $2^n$ ，就需要n個量子位元及n個角度；若N不剛好為 $2^n$ ，先找出大於N的 $2^n$ 最小值，多出來的用0加入這筆數據，一樣需要n個量子位元及n個角度；例如：有一組14個數據，需要在數據中加入兩個0，使這組數據變成16個，變成 $2^4$ ，這樣就需要4個量子位元跟4個角度。

#### 六、適當的正負號

由於量子線路中沒有旋轉矩陣的量子閘，所以我們需要使用U Gate來設計我們的旋轉矩陣，U Gate的定義為：

$$U_{(\theta, \varphi, \lambda)} = \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} & -e^{i\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \\ e^{i\varphi} \sin \frac{\theta}{2} & e^{i(\varphi+\lambda)} \cos \frac{\theta}{2} \end{pmatrix} \quad (11)$$

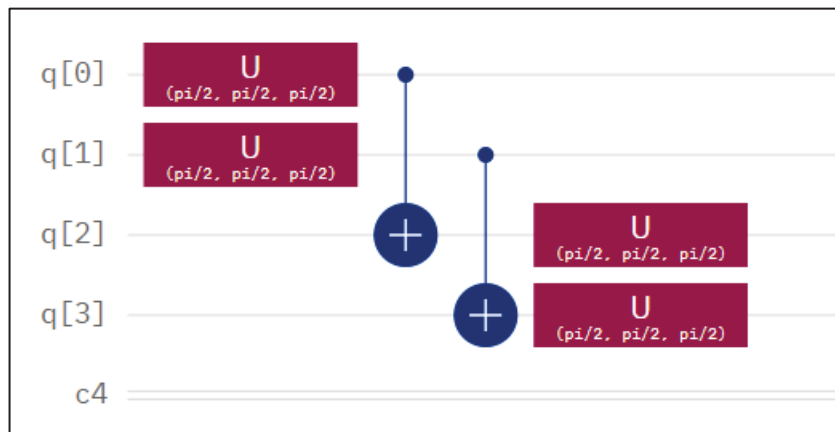
且使用U Gate還有一個優點，可以控制 $\varphi$ 跟 $\lambda$ ，來調整係數以及正負號。因為我們的數據有正有負，使用旋轉矩陣不一定可以滿足。因此，使用U Gate，使我們想要有適當的相位時，不一定只有改變角度的方法，也可以調整 $\varphi$ 跟 $\lambda$ ，來滿足數據所需要的相位。



## 七、量子線路

最後，就需要實際操作在IBMQ上，除了運用U Gate外，CNOT也是很重要的量子閘，可以使我們畫出Hilbert spaces的基底。

但是除了用這兩種量子閘，還是要針對不同的數據去增加適當的量子閘，沒有一個固定的線路，這點還需要去克服。



圖(一)量子線路示意圖

## 八、實現

1. 有一組16個數據X為:

$$X = \{3\sqrt{3}, -\sqrt{3}, -9, 3, -2\sqrt{3}, -6\sqrt{3}, 6, 18, -3\sqrt{3}, \sqrt{3}, -3, 1, 2\sqrt{3}, 6\sqrt{3}, 2, 6\}$$

2. 將數據轉為量子態且歸一化

$$\text{Norm} = 20\sqrt{2}$$

$$\begin{aligned} |X\rangle = & \frac{3\sqrt{3}}{20\sqrt{2}} |0000\rangle - \frac{\sqrt{3}}{20\sqrt{2}} |1000\rangle - \frac{9}{20\sqrt{2}} |0100\rangle + \frac{3}{20\sqrt{2}} |1100\rangle \\ & - \frac{2\sqrt{3}}{20\sqrt{2}} |0010\rangle - \frac{6\sqrt{3}}{20\sqrt{2}} |1010\rangle + \frac{6}{20\sqrt{2}} |0110\rangle + \frac{18}{20\sqrt{2}} |1110\rangle \\ & - \frac{3\sqrt{3}}{20\sqrt{2}} |0001\rangle + \frac{\sqrt{3}}{20\sqrt{2}} |1001\rangle - \frac{3}{20\sqrt{2}} |0101\rangle + \frac{1}{20\sqrt{2}} |1101\rangle \\ & + \frac{2\sqrt{3}}{20\sqrt{2}} |0011\rangle + \frac{6\sqrt{3}}{20\sqrt{2}} |1011\rangle + \frac{2}{20\sqrt{2}} |0111\rangle + \frac{6}{20\sqrt{2}} |1111\rangle \end{aligned}$$

3. 將|X>以Hilbert Space基底的形式展開

$$e^T = (|00\rangle |10\rangle |01\rangle |11\rangle)$$

$$|X\rangle = e^T C e$$

$$C = \begin{pmatrix} \frac{3\sqrt{3}}{20\sqrt{2}} & -\frac{\sqrt{3}}{20\sqrt{2}} & -\frac{9}{20\sqrt{2}} & \frac{3}{20\sqrt{2}} \\ \frac{2\sqrt{3}}{20\sqrt{2}} & -\frac{6\sqrt{3}}{20\sqrt{2}} & \frac{6}{20\sqrt{2}} & \frac{18}{20\sqrt{2}} \\ -\frac{3\sqrt{3}}{20\sqrt{2}} & \frac{\sqrt{3}}{20\sqrt{2}} & -\frac{3}{20\sqrt{2}} & \frac{1}{20\sqrt{2}} \\ \frac{2\sqrt{3}}{20\sqrt{2}} & \frac{6\sqrt{3}}{20\sqrt{2}} & \frac{2}{20\sqrt{2}} & \frac{6}{20\sqrt{2}} \end{pmatrix}$$

4. Singular value decomposition

$$C = U\Sigma V^+$$

$$U = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\Sigma = \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{5}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{5}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{5}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2\sqrt{5}} \end{pmatrix} \quad V = \begin{pmatrix} \frac{-1}{2\sqrt{10}} & \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{10}} & \frac{3}{2\sqrt{10}} & \frac{-3\sqrt{3}}{2\sqrt{10}} \\ \frac{-3}{2\sqrt{10}} & \frac{3\sqrt{3}}{\sqrt{5}} & \frac{-1}{2\sqrt{10}} & \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{10}} \\ \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{10}} & \frac{1}{2\sqrt{10}} & \frac{-3\sqrt{3}}{2\sqrt{10}} & \frac{-3}{2\sqrt{10}} \\ \frac{3\sqrt{3}}{2\sqrt{10}} & \frac{3}{2\sqrt{10}} & \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{10}} & \frac{1}{2\sqrt{10}} \end{pmatrix}$$

5. Schmidt decomposition

結合Singular value decomposition的結果，以Hilbert Space的形式展開

$$|X\rangle = e^T C e = e^T U \Sigma V^+ e = \sum_{i=1}^N \lambda_i |\alpha_i\rangle \otimes |\beta_i\rangle$$

$$|\alpha\rangle = e^T U \quad |\beta\rangle = V^+ e$$

$$\lambda_i = \sigma_{ii}$$

6. 求出對應的旋轉角度

結合Schmidt coefficients， $\lambda_i = \sigma_{ii}$

$$\begin{aligned} \lambda_i |\alpha_i\rangle &= \lambda_i (e^T U) = \lambda_i (|00\rangle |10\rangle |01\rangle |11\rangle) \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ &= \lambda_i (|10\rangle |11\rangle |00\rangle |01\rangle) \end{aligned}$$

結果為：

$$\lambda_1 \alpha_1: \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{5}} |00\rangle \rightarrow \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{5}} |10\rangle$$

$$\lambda_2 \alpha_2: \frac{1}{\sqrt{5}} |10\rangle \rightarrow \frac{1}{\sqrt{5}} |11\rangle$$

$$\lambda_3 \alpha_3: \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{5}} |01\rangle \rightarrow \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{5}} |00\rangle$$

$$\lambda_4 \alpha_4: \frac{1}{2\sqrt{5}} |11\rangle \rightarrow \frac{1}{2\sqrt{5}} |01\rangle$$

$$\sum_{i=1}^N \lambda_i |\alpha_i\rangle = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{5}} |10\rangle + \frac{1}{\sqrt{5}} |11\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{5}} |00\rangle + \frac{1}{2\sqrt{5}} |01\rangle$$

所以在乘上 $U$ 之前，角度就已經定義好了。因此，結合(9)可知：

$$\cos \theta_1 \times \cos \theta_2 = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{5}} \quad \cos \theta_1 \times \sin \theta_2 = \frac{1}{\sqrt{5}}$$

$$\sin \theta_1 \times \cos \theta_2 = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{5}} \quad \sin \theta_1 \times \sin \theta_2 = \frac{1}{2\sqrt{5}}$$

$$\text{求出 } \theta_1 = 26.565^\circ \approx \frac{1771}{12000} \pi(\text{rad})、\theta_2 = 30^\circ = \frac{\pi}{6}(\text{rad})$$

$$\begin{aligned} |\beta_i\rangle = V^+ e &= \begin{pmatrix} \frac{-1}{2\sqrt{10}} & \frac{-3}{2\sqrt{10}} & \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{10}} & \frac{3\sqrt{3}}{2\sqrt{10}} \\ \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{10}} & \frac{3\sqrt{3}}{2\sqrt{10}} & \frac{1}{2\sqrt{10}} & \frac{3}{2\sqrt{10}} \\ \frac{3}{2\sqrt{10}} & \frac{-1}{2\sqrt{10}} & \frac{-3\sqrt{3}}{2\sqrt{10}} & \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{10}} \\ \frac{-3\sqrt{3}}{2\sqrt{10}} & \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{10}} & \frac{-3}{2\sqrt{10}} & \frac{1}{2\sqrt{10}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |00\rangle \\ |01\rangle \\ |10\rangle \\ |11\rangle \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \frac{-1}{2\sqrt{10}}|00\rangle + \frac{-3}{2\sqrt{10}}|01\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{10}}|10\rangle + \frac{3\sqrt{3}}{2\sqrt{10}}|11\rangle \\ \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{10}}|00\rangle + \frac{3\sqrt{3}}{2\sqrt{10}}|01\rangle + \frac{1}{2\sqrt{10}}|10\rangle + \frac{3}{2\sqrt{10}}|11\rangle \\ \frac{3}{2\sqrt{10}}|00\rangle + \frac{-1}{2\sqrt{10}}|01\rangle + \frac{-3\sqrt{3}}{2\sqrt{10}}|10\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{10}}|11\rangle \\ \frac{-3\sqrt{3}}{2\sqrt{10}}|00\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{10}}|01\rangle + \frac{-3}{2\sqrt{10}}|10\rangle + \frac{1}{2\sqrt{10}}|11\rangle \end{pmatrix} \end{aligned}$$

(這裡我將Hilbert Space的中間兩項互換，詳細原因還需要再探討，只能得知互換的結果才是正確的)

由上至下分別為 $\beta_1$ 、 $\beta_2$ 、 $\beta_3$ 、 $\beta_4$

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N |\beta_i\rangle &= \frac{-1}{2\sqrt{10}}|00\rangle + \frac{-3}{2\sqrt{10}}|10\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{10}}|01\rangle + \frac{3\sqrt{3}}{2\sqrt{10}}|11\rangle \\ &\quad + \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{10}}|00\rangle + \frac{3\sqrt{3}}{2\sqrt{10}}|10\rangle + \frac{1}{2\sqrt{10}}|01\rangle + \frac{3}{2\sqrt{10}}|11\rangle \\ &\quad + \frac{3}{2\sqrt{10}}|00\rangle + \frac{-1}{2\sqrt{10}}|10\rangle + \frac{-3\sqrt{3}}{2\sqrt{10}}|01\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{10}}|11\rangle \\ &\quad + \frac{-3\sqrt{3}}{2\sqrt{10}}|00\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{10}}|10\rangle + \frac{-3}{2\sqrt{10}}|01\rangle + \frac{1}{2\sqrt{10}}|11\rangle \end{aligned}$$

再結合(9)與(10)可知(皆先不考慮正負號)：

$$\begin{aligned} \cos \theta_3 \times \cos \theta_4 &= \frac{1}{2\sqrt{10}} & \cos \theta_3 \times \sin \theta_4 &= \frac{3}{2\sqrt{10}} \\ \sin \theta_3 \times \cos \theta_4 &= \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{10}} & \sin \theta_3 \times \sin \theta_4 &= \frac{3\sqrt{3}}{2\sqrt{10}} \end{aligned}$$

$$\text{求出 } \theta_3 = 60^\circ = \frac{\pi}{3}(\text{rad})、\theta_4 = 71.565^\circ \approx \frac{4771}{12000}\pi(\text{rad})$$

7. 適當的正負號

為了滿足數據所需要的正負號，我們將 $\theta_3$ 調整為120度，且調整 $\theta_3$ 的旋轉矩陣為

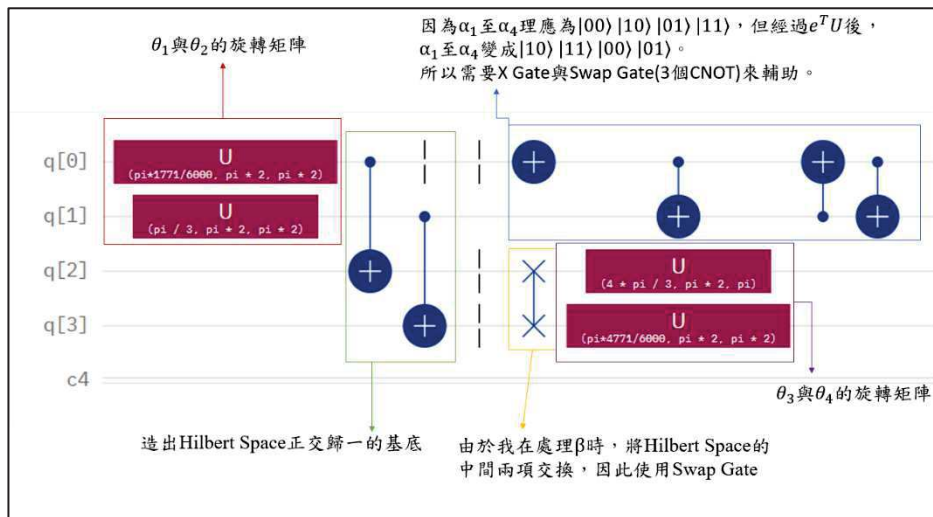
$$R_{(\theta_3)} = \begin{pmatrix} \cos \theta_3 & \sin \theta_3 \\ \sin \theta_3 & -\cos \theta_3 \end{pmatrix}$$

8. 量子線路

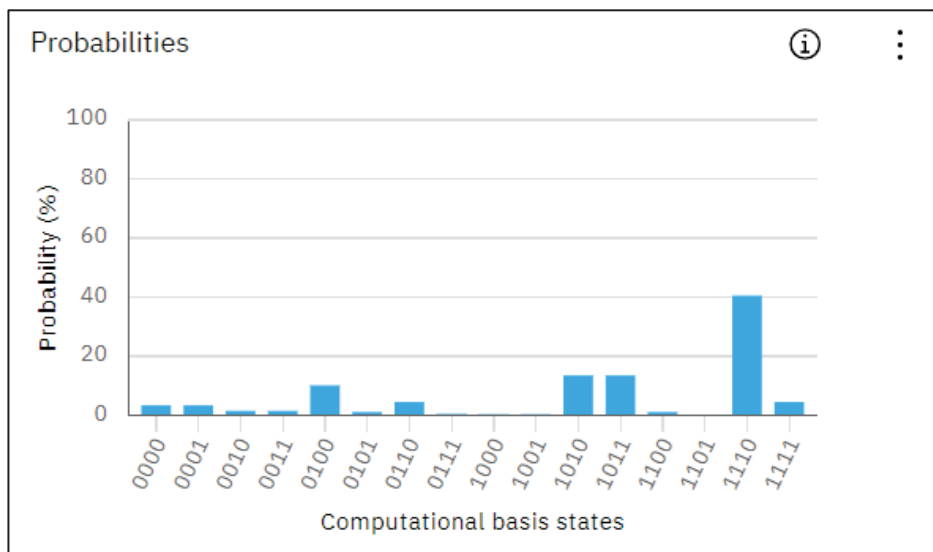
最後，在IBMQ上進行實現。

Swap Gate可以互換兩顆量子位元，在CNOT後，所顯示的Hilbert Space為 $|00\rangle|10\rangle|01\rangle|11\rangle$ ；而在Swap Gate互換後，變成 $|00\rangle|01\rangle|10\rangle|11\rangle$ ，所以 $|00\rangle$ 跟 $|11\rangle$ 不影響。

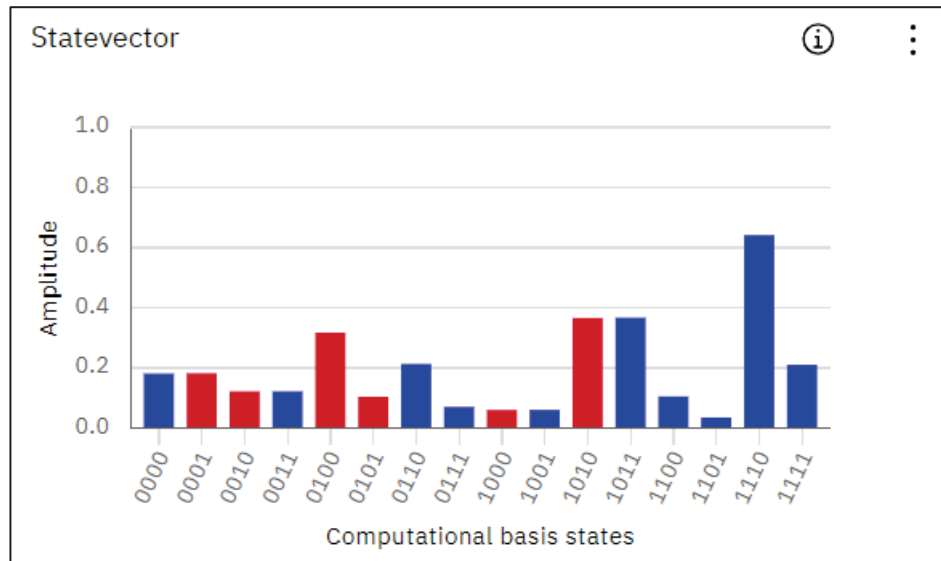
而Swap Gate還可以用3個CNOT來定義。



圖(二)量子線路圖及解釋



圖(三)量子線路的機率振幅圖



圖(四)量子線路的相位圖

**(四) 預期結果**

經過一連串的計算，求得 $\theta$ 的值，以及適當的量子閘後，成功輸入到量子電腦進行運算。接著，希望能夠寫出一套自動的程式碼，使我們能夠輸入數據後，請電腦幫我們算出 $\theta$ 的值，找出合適的量子閘，自動轉換數據成量子態。

**(五) 參考文獻**

[1] G. Kumar, *Encoding classical data into quantum data*.10.13140/RG.2.2.28237.46563. (2020)

# Applicability and Implementation of Self-Supervised Ensemble Learning in Phase Transition Classification

李彧(S10210036)

指導教師:吳桂光

\*Email: [s10210036@thu.edu.tw](mailto:s10210036@thu.edu.tw)

## 摘要

本研究的主要目的是利用Self-supervised ensemble learning (SSEL)的方法來探索clock model中的相變。我嘗試利用全連接神經網路 (Fully Connected Neural Network) 作為模型架構進行訓練。並透過使用SSEL方法通過分析模型輸出的波動來準確地檢測相變點，之後希望透過此方法，調整模型中的參數，來探索其在potts model、Ising model或是更廣泛的相變識別和分類問題中的適用性。

## 研究計畫內容

### (一) 研究動機與研究問題

SSEL模型與文獻[1]的自我監督學習 (SSL) 模型有些許的不同，雖然SSL也可以用來識別相變，但無法像SSEL模型那樣分類其屬性或類型。這兩種自我監督方法的根本區別在於它們的輸入特徵，在SSEL中，它來自原位測量，而在SSL中，它是在集合平均後獲得的某種物理量。前者 (原位測量) 確實包含了關於物質狀態的更多基本信息，使得SSEL能夠通過模型輸出的波動，即使在訓練階段 (參見Figure 1.) 也能識別相變。

會選擇此方法來探索clock model中的相變，是因為這種自監督集成學習方法不依賴於對底層理論模型的特定假設，並且僅通過實驗測量就能提取有價值的物理系統信息。此外，該方法還包含了比以前的機器學習方法更豐富的信息，並且可以應用於高維量子系統和其他複雜的物理現象。此方法可能有助於擴展對相變分類的理解，並為未來的研究提供新的方法和思路。

### (二) 文獻回顧與探討

SSEL方法文獻[2]對物理學的重要性在於它提供了一種新的方法來識別和分類不同類型的相變，包括一階、二階和BKT相變。這對於理解物質的性質和行為以及開發新的物理模型和理論具有重要意義。此外，這種方法還有望應用於更高維度的量子系統和其他多體物理現象的研究。目前的研究進展表明，這種自監督集成學習方法能夠準確識別和分類不同類型的相變，並且在經典和量子系統中都表現出良好的應用前景。

重點是SSEL方法通過神經網路輸出的波動特性來識別相變點，並且能夠在不同的訓練階段保持穩定的性能。這表明了SSEL方法在研究相變性質方面具有重要的應用價值。

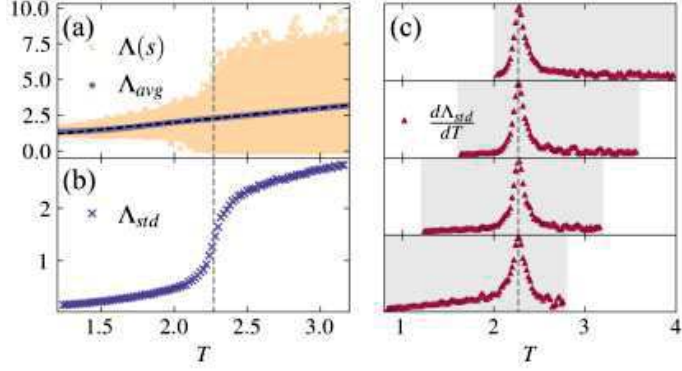


Figure 1. 透過SSEL方法輸出的波動特性來識別相變點。圖片來源:文獻[2]。

### (三) 研究方法及步驟

在文獻[2]自監督集成學習 (SSEL) 方法中, 透過公式(1)對於給定的自旋構型集合 $s$ , 通過神經網絡輸出的平均值與溫度之間的關係。

$$\Lambda_{avg}(S, T) = \frac{1}{N} \sum_{s \in S} \Lambda(s) \quad (1)$$

其中,  $\Lambda(s)$ 示神經網絡對於自旋構型 $s$ 的輸出,  $E(s)$ 是給定自旋構型 $s$ 的系統總能量,  $T$ 表示溫度,  $Z$ 是分配函數。這個公式用於計算神經網絡輸出和溫度之間的關係。

再使用公式(2)評估神經網絡輸出和溫度之間誤差的損失函數。其中,  $\Lambda_{avg}(\tilde{S}_M, T_m)$ 表示在給定溫度 $T_m$ 下, 神經網絡對於自旋構型集合 $\tilde{S}_M$ 的平均輸出,  $T_m$ 表示溫度。這個損失函數用於評估模型性能作用。

$$L(\tilde{s}_1, \dots, \tilde{s}_M) = \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M |\Lambda_{avg}(\tilde{S}_M, T_m) - T_m|^2 \quad (2)$$

最後使用公式(3)用於計算標準差, 以評估神經網絡輸出的波動程度。其中,  $\Lambda_{std}(T)$ 代表標準差,  $N$ 代表樣本數量,  $s$ 代表樣本,  $\Lambda(s)$ 代表神經網絡對於樣本的輸出,  $\Lambda_{avg}(S, T)$ 代表在溫度 $T$ 下樣本集合 $S$ 的平均輸出。

$$\Lambda_{std}(T) \equiv \left[ \frac{1}{N} \sum_{s \in S} |\Lambda(s) - \Lambda_{avg}(S, T)|^2 \right]^{1/2} \quad (3)$$

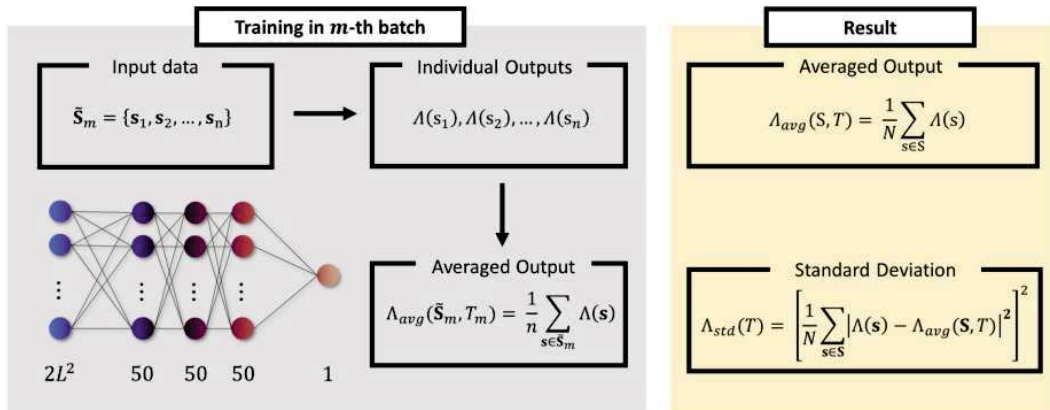


Figure 2. 文獻[2]中所提出的SSEL神經網路結構示意圖。圖片來源:文獻[2]。

#### 1. $q=2$ clock model 設置

我這裡選用 $q=2$  clock model spin數據資料, 資料內容是80000筆的溫度, 然後每一個溫度都有對應自旋, 自旋為 $s_i \in \{+1 = \uparrow, 0 = \downarrow\}$ ,  $i = 1, 2, \dots, N$ , 模型尺寸單邊晶格數為 $L=20$ , 總晶格數為 $N = L^2 = 400$ 。總共有80個不同的溫度, 每個溫

度都有相同的1000個溫度，並且我溫度範圍只取 $T=[1.05, 1.10, \dots, 3.8]$ 。再來我開始刪除不需要的列和行，將資料重新塑形為合適的格式、並將資料分組。這些步驟的目的是為了將原始資料轉換成可供模型訓練的格式。並把對應溫度下的自旋組態可視化如Figure 3。

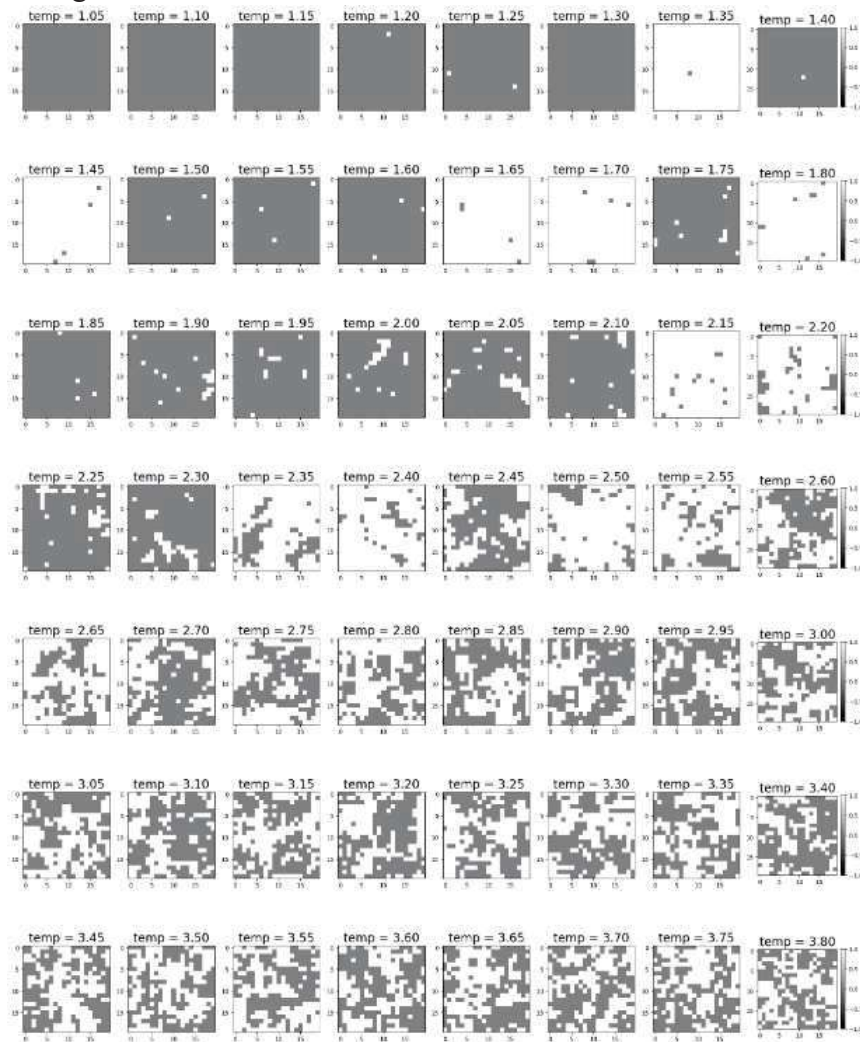


Figure 3. 把對應溫度下的自旋組態可視化。

## 2. Fully Connected Neural Network架構及運作方法

我使用的是Fully Connected Neural Network，它的架構是由三個隱藏層和一個輸出層組成。每一個隱藏層都使用SeLU文獻[3]作為激活函數，而輸出層則使用ReLU作為激活函數。並且使用迴圈的方式製作50個相同的子模型。製作出50個相同的子模型後，我使用concatenate()函數將它們連接起來，這種方法常用於模型集成（Model Ensemble），將多個模型的學習結果結合起來，以提高預測的準確性或穩健性。最後使用Lambda()函數創建一個層，該層的功能是對上一步連接後的50個子模型輸出進行平均。這一步的用意是為了組合多個模型的輸出，提高模型的泛化能力。

### (四) (現有)結果與討論

透過損失函數對模型評估，用程式語法進行數據可視化，並且把重新塑形好的資料帶入架設好的模型裡面進行訓練，透過損失函數作圖Figure 4.，可以發現



跟Figure 5.文獻[2]的損失函數圖相比，我模型的損失函數收斂的地方相對太高，這也可能是導致我後面繪製原始數據點跟文獻[2]有異的主要原因。

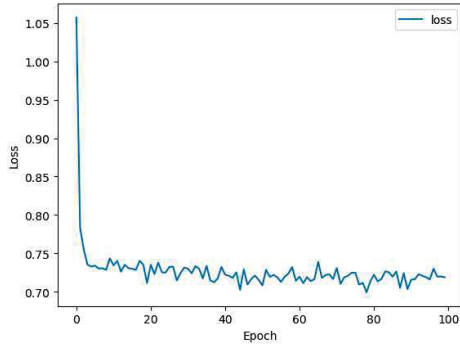


Figure 4. 訓練過程中誤差程度。

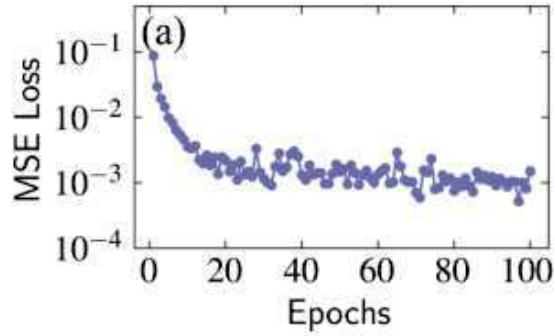
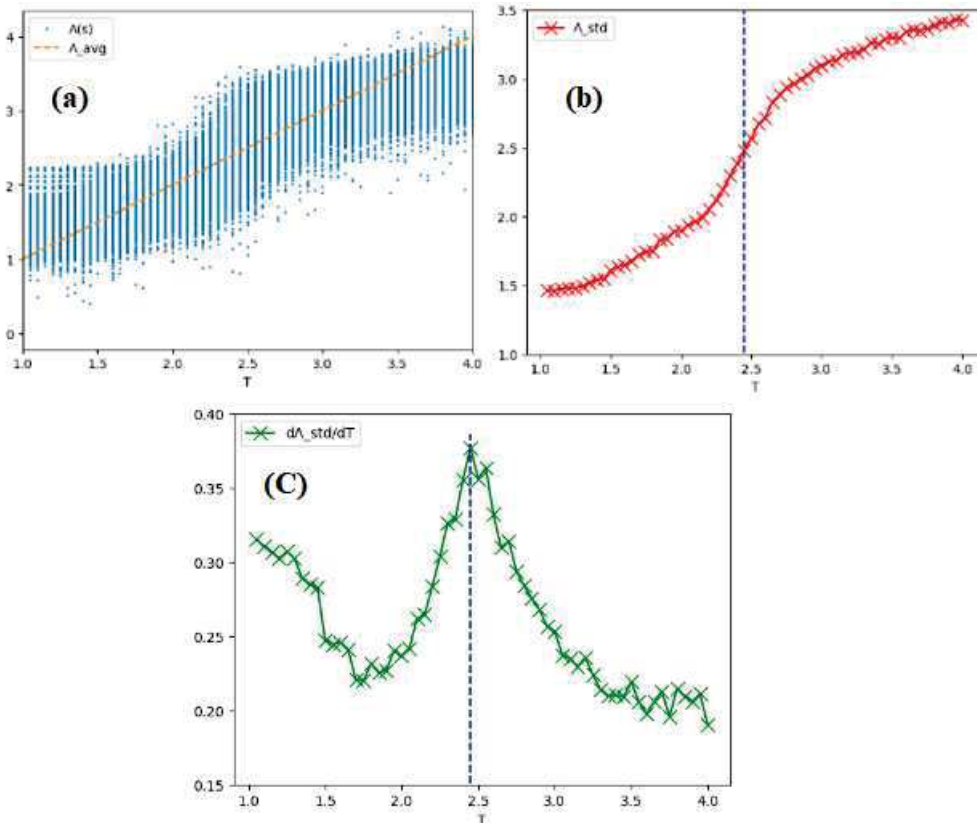


Figure 5. 文獻[2]訓練過程中誤差程度。

以下是 $L=20$ 的 $q=2$  clock model的SSEL結果。垂直虛線表示臨界溫度 $T_c \approx 2.4$ 。(a)來自模型的個別輸出 $\Lambda(s)$  (藍點)，對於給定的溫度和自旋配置。由於我們損失函數的約束，它們的平均值 $\Lambda_{avg}$ 必須等於溫度 (橘色虛線)；請參見方程(2)。(b)計算模型輸出的標準差 $\Lambda_{std}$  (紅色叉)，其在方程(3)中定義。(c) $\Lambda_{std}$ 的第一溫度導數在臨界溫度 $T_c$ 附近有一個顯著的峰值。



### (五) 預期結果

1. 儘管損失函數要求平均輸出 $\Lambda_{avg}$ 等於溫度 (參見方程(2))，但個別輸出可以是任何值而無需嚴格約束。實際上，隨著溫度的升高，其分佈變得更寬，反映出在較高溫度下的Boltzmann weight變得更加廣泛，但我目前個別的輸出沒有達到我預期的結果，所以接下來我會調整我的模型和分組好的數據，讓我的輸出可以達到我的預期。

2. 由文獻[4]可以知道，標準差對溫度的最大變化率位置很好地與已知的臨界溫度 $T_c \approx 2.269$ (垂直虛線)良好對齊，因此可作為相變的可靠指標。但我模型跑出來的臨界溫度(圖(c)垂直虛線表示臨界溫度)是 $T_c \approx 2.4$ ，所以我會再重新調整我模型架構和資料預處理的部分，讓我的數據能成功達到我的預期結果，之後也會把potts model或是Ising model的數據帶入我的模型做更多的嘗試。

#### (六) 參考文獻

- [1] C.-T. Ho and D.-W. Wang, Robust identification of topological phase transition by self-supervised machine learning approach, [New J. Phys. 23, 083021 \(2021\)](#).
- [2] Chi-Ting Ho and Daw-Wei Wang, Self-supervised ensemble learning: A universal method for phase transition classification of many-body systems, [Phys. Rev. Research 5, 043090 \(2023\)](#)
- [3] G. Klambauer, T. Unterthiner, A. Mayr, and S. Hochreiter, [Self-normalizing neural networks](#), Advances in Neural Information Processing Systems, edited by I. Guyon, U. Von Luxburg, S. Bengio, H. Wallach, R. Fergus, S. Vishwanathan, and R. Garnett (Curran Associates, Inc., 2017), Vol. 30
- [4] R. J. Baxter, Exactly Solved Models in Statistical Mechanics (Elsevier, Amsterdam, 2016)

# 透過微影製程提高 TiN/HfO<sub>2</sub>/Pt RRAM 的阻變性能

作者:許祥倫(S10210040)\*

指導教師姓名:黃家逸

\*Email: [S10210040@thu.edu.tw](mailto:S10210040@thu.edu.tw)

## 摘要

近年來，電阻式記憶體因具有讀寫快速、低耗能、結構簡單、資料儲存時間長、重複操作可靠度佳與成本便宜等諸多優點而被視為取代傳統快閃記憶體的下一代非揮發性記憶體。在我們的研究中，我們以 TiN 作為電阻式記憶體的頂部電極，Pt 作為底部電極，HfO<sub>2</sub> 作為介電層。透過黃光和濺鍍的方法將 HfO<sub>2</sub> 層製作成碗狀結構，增加該層的面積，從而增加與頂部電極的接觸面積，以提高阻變性能。

## 研究計畫內容

### (一) 研究動機與研究問題

近年來隨著科技的快速發展，科技產品日新月異，智慧型手機、平板電腦、筆記型電腦等其他電子產品已經成為我們生活當中不可或缺的工具，而記憶體為電子產品中相當重要的元件。記憶體又可以分為兩大類，揮發性記憶體(Volatile Memory)和非揮發性記憶體 (Non-volatile Memory)，而動態隨機存取記憶體 (Dynamic Random Access Memory) 具有反應速度佳和可無限次數讀寫特性，且成本低廉，所以現今是電子產品的主流記憶體，但是動態隨機存取記憶體屬於揮發性記憶體，在每次開關電源時皆需要等待作業系統的載入，較為耗時，而屬於非揮發性記憶體的快閃記憶體 (Flash Memory)，雖然在電源關閉後，所儲存的資料不會消失，然而快閃記憶體的成本高於動態隨機存取記憶體，且儲存速度較慢、可重新寫入的次數較少，所以開發新型非揮發性記憶體非常重要。現今被提出的次世代非揮發性記憶體有下列幾種，鐵電記憶體 (Ferroelectric Random Access Memory, FeRAM)、磁阻式記憶體 (Magnetic Random Access Memory, MRAM)、相變化記憶體 (Phase Change Random Access Memory, PCRAM) 及電阻式記憶體(Resistive Random Access Memory, RRAM)。

其中RRAM具有讀寫快速、低耗能、結構簡單、資料儲存時間長、重複操作可靠度佳與成本便宜的優勢，因此被廣泛研究，本研究中，以濺鍍製備HfO<sub>2</sub>薄膜作為介電層，Pt為下電極、TiN為上電極，製備TiN/HfO<sub>2</sub>/Pt結構的RRAM，透過黃光的方法將HfO<sub>2</sub>層製作成碗狀結構，增加和上電極的接觸面積，提高電阻式記憶體的開關比。

### (二) 文獻回顧與探討

RRAM電阻轉換現象:

RRAM是經由外加電壓的調變使得不同電阻態反覆變化，而達到記憶的效果，RRAM須經由Forming 的過程才能繼續後續的操作，Forming 是使RRAM形成軟性崩潰 (Soft-breakdown) 的現象，讓介電層從高阻態(HRS)轉變為(LRS)，此時的操作電壓稱為V<sub>Form</sub>，而在Forming 的過程中會設定限制電流，以免RRAM形成永久性崩潰 (Hard-breakdown)。

當施加電壓於元件時，介電層由HRS轉變為LRS的過程稱為Set，此時操作電壓稱為V<sub>Set</sub>，而LRS也可以ON State稱呼。Set過程，也需要設定限制電流以防

止元件因電流過大而造成永久性崩潰，就操作電壓而言， $V_{Form}$ 大於 $V_{Set}$ 。經過Forming或Set之後介電層維持在LRS，當施加偏壓到某一特定值後，介電層由LRS轉變為HRS，此過程稱為Reset，而操作電壓稱為 $V_{Reset}$ ，Reset過程中不需要設定限制電流，HRS也可以OFF State稱呼。[1]

RRAM導通機制:

當在元件上施加電壓時，介電層中的金屬離子或是氧離子會移動排列，形成導電燈絲或是讓導電燈絲斷裂，使得RRAM可以在HRS和LRS之間互相轉換，當RRAM從初始狀態形成導電燈絲的過程稱為Forming，導電燈絲斷裂，元件從LRS轉變為HRS稱為Reset，導電燈絲再次形成，元件從HRS轉變為LRS稱為Set。[2]

HfO<sub>2</sub>退火:

HfO<sub>2</sub>退火溫度需要達到700°C時晶型比例才會明顯增加，且退火溫度在500°C以下時HRS的阻值不穩定，且HfO<sub>2</sub>經過700°C退火後，RRAM的儲存時長及高溫擦寫測試下的表現都較為優秀。[1]

TiN退火:

TiN退火溫度需達到400°C，才会有晶型產生。不同晶型的TiN在TiN/HfO<sub>2</sub>/Pt結構的RRAM中，可以造成單極模式和雙極模式的差別。[3]

金屬後退火的優點:

對RRAM元件進行金屬後退火之後，Interfacial layer(Ti) 可以吸收更多的氧離子，使得介電層中能夠有更多的氧空缺，有助於降低元件的操作電壓。[4]

### (三) 研究方法及步驟

研究方法:

本實驗元件為MIM(Metal-Insulator-Metal)結構，將以濺鍍的方法沉積HfO<sub>2</sub>及上下電極薄膜，而HfO<sub>2</sub>及TiN需進行退火處理，在矽基板依序濺鍍上Pt、HfO<sub>2</sub>和TiN，並且在Pt上利用黃光微影的方式製作圓形圖案後，濺鍍上HfO<sub>2</sub>，使其形成碗狀結構，增加介電層和上電極的接觸面積，用來提升電阻式記憶體的開關比。同時製作無碗狀結構的電阻式記憶體進行比較，最後進行I-V特性量測，觀察是否因為碗狀結構的影響而使得記憶體的開關比有所提升。

實驗步驟:

清洗基板

1. 利用1:20的清潔劑與水的混合溶液清洗矽基板
2. 將矽基板放置上加熱平台調整溫度100°C烘乾

濺鍍下電極Pt

1. 將濺鍍機破真空
2. 放入試片，粗抽到氣壓 $2 \times 10^{-3} Torr$ 、細抽到氣壓 $3.6 \times 10^{-6} Torr$
3. 調整氬氣(Ar)流量50sccm
4. 調整濺鍍功率50W
5. 調整工作氣壓 $3 \times 10^{-3} Torr$
6. 開始濺鍍Pt 50nm
7. 濺鍍完成取出樣品

黃光顯影(製作碗狀結構)

1. 在鍍完Pt的矽基板上塗佈上光阻
2. 將旋轉塗佈機的轉速設定為初轉速500轉10秒，末轉速5000轉40秒
3. 將基板放置在加熱平台上進行110°C 100秒的烘烤
4. 將烘烤完的基板放置在曝光機下，進行10秒的曝光
5. 調製顯影劑：AZ400K:水=1:2
6. 進行顯影大約25秒

#### 濺鍍介電層HfO<sub>2</sub>[5]

1. 將濺鍍機破真空
2. 放入試片，粗抽到氣壓 $2 \times 10^{-3} Torr$ 、細抽到氣壓 $3.6 \times 10^{-6} Torr$
3. 調整氬氣(Ar)流量10sccm
4. 調整濺鍍功率150W
5. 調整工作氣壓 $1 \times 10^{-2} Torr$
6. 開始濺鍍HfO<sub>2</sub> 100nm
7. 濺鍍完成取出樣品

#### 舉離

1. 將試片放入培養皿中
2. 將丙酮倒入培養皿中
3. 蓋上蓋子，靜置一天
4. 利用丙酮把光阻去除掉
5. 利用水將試片清潔乾淨後，將試片吹乾

#### 退火

1. 將舉離完的試片放入高溫爐中
2. 調整退火溫度700°C
3. 開始退火
4. 退火完後將試片取出

#### 黃光顯影(將下電極Pt利用光阻保留住)

1. 在鍍完HfO<sub>2</sub>的試片上塗佈上光阻
2. 將旋轉塗佈機的轉速設定為初轉速500轉10秒，末轉速5000轉40秒
3. 將基板放置在加熱平台上進行110°C 100秒的烘烤
4. 將烘烤完的基板放置在曝光機下，進行10秒的曝光
5. 調製顯影劑：AZ400K:水=1:2
6. 進行顯影大約25秒

#### 濺鍍上電極TiN

1. 將濺鍍機破真空
2. 放入試片，粗抽到氣壓 $2 \times 10^{-3} Torr$ 、細抽到氣壓 $3.6 \times 10^{-6} Torr$
3. 調整氬氣(Ar)流量50sccm
4. 調整濺鍍功率50W
5. 調整工作氣壓 $3 \times 10^{-3} Torr$
6. 開始濺鍍TiN 150分鐘

7. 濺鍍完成取出樣品
8. 重複舉離步驟

#### 退火

1. 將舉離完的試片放入高溫爐中
2. 調整退火溫度400°C
3. 開始退火
4. 退火完後將試片取出

#### 進行I-V特性量測

將TiN接上正極，Pt為負極，接著輸入一個直流訊號，從0V掃描到10V，並設定限制電流100 $\mu$ A進行forming process，使元件軟性崩潰形成金屬絲成為導電途徑。施加電壓在TiN上，從-5V掃描到5V，量測完後觀察得出的I-V圖。

#### (四) (現有)結果及討論

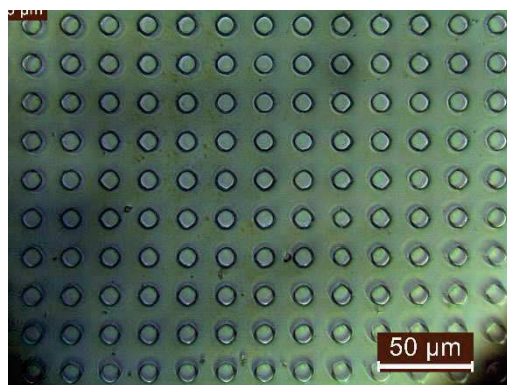


圖1 HfO<sub>2</sub> 碗狀結構OM圖

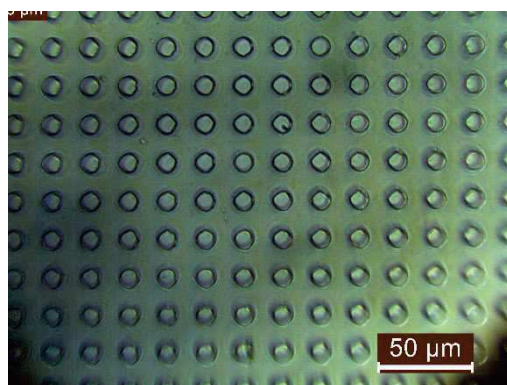


圖2 HfO<sub>2</sub> 碗狀結構OM圖

將鍍完HfO<sub>2</sub>薄膜的試片，用光學顯微鏡(OM)觀測，由圖1和圖2可以看出碗狀結構的壁並沒有倒塌，是具有結構的而不是平面的。

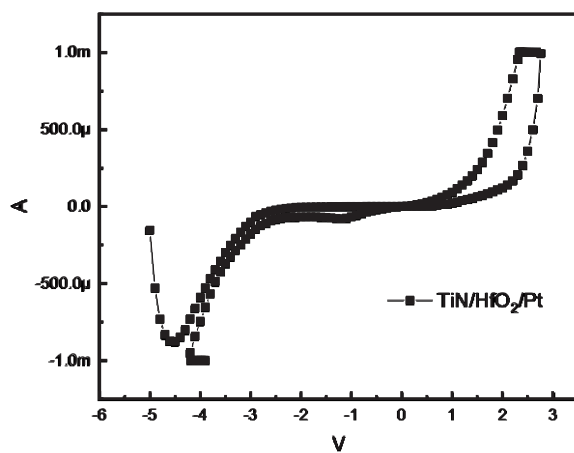


圖3 TiN/HfO<sub>2</sub>/Pt I-V圖(第一次量測)

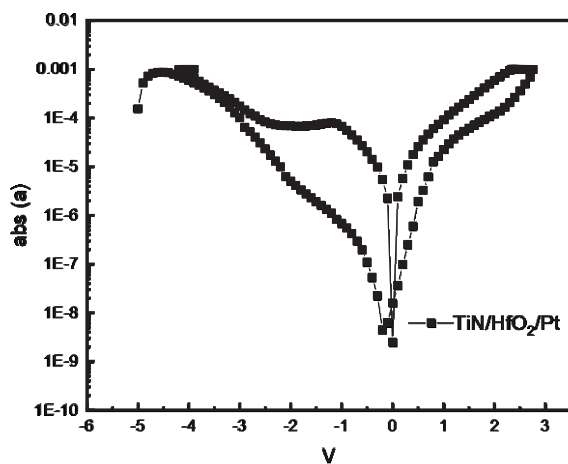


圖4 TiN/HfO<sub>2</sub>/Pt logI-V圖(第一次量測)

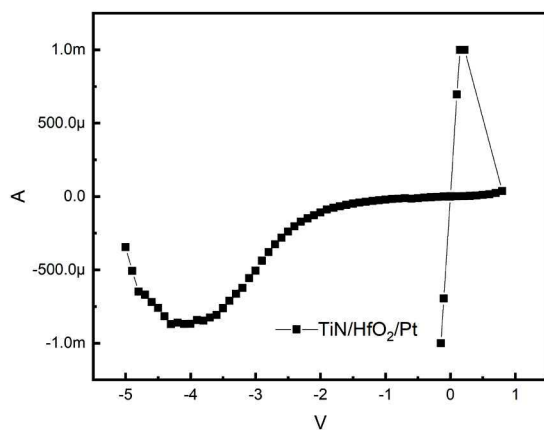


圖5 TiN/HfO<sub>2</sub>/Pt I-V圖(第二次量測)

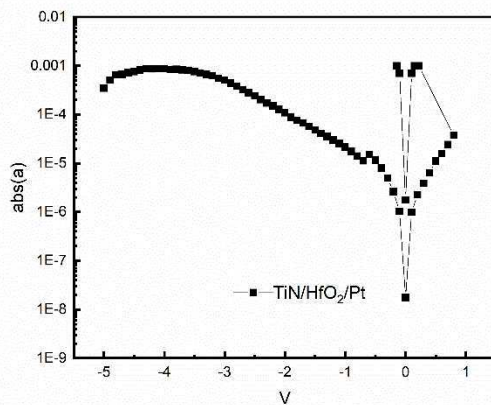


圖6 TiN/HfO<sub>2</sub>/Pt logI-V圖(第二次量測)

圖3和圖4是RRAM元件經過I-V量測過後的得出的I-V圖，由圖4可以得出，此RRAM元件的開關比大約在 $10^1 \sim 10^2$ 間，而操作電壓在 $-5 \sim +3V$ 之間。

圖5和圖6為此RRAM元件進行第二次測量的I-V圖，圖5中並沒有出現和圖3一樣的遲滯曲線，而圖6中可以看到此元件轉變到低阻態後沒有辦法轉變回高阻態，圖5和圖6顯示此元件壽命已到。

現階段已經可以成功做出開關比至少 $10^1$ 的RRAM，然而操作電壓過大，元件容易燒壞，所以需要降低元件的操作電壓，以此增長元件的耐久性。

### (五) 預期結果

RRAM的操作電壓不可過大，以免影響耐久性，RRAM的操作電壓最好能夠在 $-2 \sim +2V$ 之間，而透過碗狀結構希望RRAM元件的開關比能夠比平面無結構的RRAM高 $10^1 \sim 10^2$ ，而在RRAM的操作次數上預期能夠超過500次，在HfO<sub>2</sub>薄膜厚度上預期能夠將膜厚降低到25nm，而當介電層的厚度下降後，RRAM的操作電壓也可以下降，可以使元件不容易因為操作電壓過大的問題而燒壞。

### (六) 結論

次世代非揮發性記憶體包括鐵電記憶體(FRAM)、相變化記憶體(PRAM)、磁阻式記憶體(MRAM)、以及電阻式記憶體(RRAM)等。其中電阻式記憶體具有讀寫快速、低耗能、結構簡單、操作電壓低、資料儲存時間長、重複操作可靠度佳與成本便宜的優勢，我們將在介電層上製作碗狀結構，增加此層和電極的接觸面積，提升電阻式記憶體的開關比、降低操作電壓和增加元件的耐久性，製作出更優質的電阻式記憶體。

### (七) 參考文獻

- [1] 國立交通大學 碩士論文 含氧化鈣薄膜之電阻式記憶體特性研究
- [2] 國立成功大學 碩士論文 以射頻磁控濺鍍法製備非晶Sm<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>薄膜應用於電阻式記憶體
- [3] Sun, C., Lu, S. M., Jin, F., Mo, W. Q., Song, J. L., & Dong, K. F. (2018). Control the switching mode of Pt/HfO<sub>2</sub>/TiN RRAM devices by tuning the crystalline state of TiN electrode. *Journal of Alloys and Compounds*, 749, 481-486.
- [4] 國立中山大學 碩士論文 側壁結構對氧化鈣電阻式記憶體之特性與機制研



究

- [5] Yong, Z., Persson, K. M., Ram, M. S., D'Acunto, G., Liu, Y., Benter, S., ... & Timm, R. (2021). Tuning oxygen vacancies and resistive switching properties in ultra-thin HfO<sub>2</sub> RRAM via TiN bottom electrode and interface engineering. *Applied Surface Science*, 551, 149386.

# 奈米鑽石的螢光特性

作者:何冠邑(s10210041)

指導教師:林宗欣

Email: [s10210041@thu.edu.tw](mailto:s10210041@thu.edu.tw)

## 摘要

本研究的重點是用三種不同波長的雷射對 0~0.2micron 的奈米鑽石進行激發後，得到各別相對應產生的螢光後並使用光譜儀進行量測與分析。本次實驗中所使用的激發光源分別為 532nm、430nm、350nm 三種光源去激發奈米鑽石樣本，之後操作電腦軟體 winspec 去繪出三個不同的光譜圖，並進行觀測與比較。

## 研究計畫內容

### (一) 研究動機與研究問題

奈米鑽石是一種能發出紅色螢光的奈米級鑽石顆粒，大小在 100 nm 以下，主要的成分是以 sp<sup>3</sup>形式鍵結的碳原子及約 100 ppm 的氮原子[1]。碳與氮皆是生物體內最常見的元素，因此，螢光奈米鑽石有很好的生物相容性，再加上 sp<sup>3</sup>-C 的化學活性低，不會影響細胞的生長與功能。所以在生物醫學領域有很大的應用潛力。

而奈米鑽石之所以可以發光，在於其擁有氮-空缺顏色中心(nitrogen-vacancy color center, NV)。當含有 NV 的奈米鑽石受到雷射照射時，會發出螢光。這些螢光非常穩定，不會有光漂白和光閃爍的現象，很容易以光學顯微鏡偵測到單一螢光奈米鑽石[2]。

### (二) 文獻回顧與探討

醫學的進步一直跟科技的發展緊緊結合。檢測技術的進步，治療方法的精準，大大地提升了醫療的效能及人類的生活水準。癌症一直是人類最大的死亡原因之一，癌症的治療方法也日新月異，新的、跨界的想法提供了不同的治療手段。傳統的化療雖然有效，但是抗藥性、專一性、副作用等一直是最大的問題。奈米科技將在未來醫療扮演重要的角色，其巧妙地串連起物理、化學、生物、醫學幾個學科，由問題解決導向出發，提出解決問題的新方法。

奈米鑽石(直徑5-100 nm)因為晶體結構上常帶有雜質而形成色心(Color center)，在雷射光照射下會發出螢光，它的表面可透過物理或化學方法，連結不同的生物或藥物分子，因此可以做為生物標定及藥物傳遞的工具，也是被認為在生醫應用上有無限可能的一種奈米粒子。國立東華大學物理系鄭嘉良教授在科技部奈米國家型科技計畫長期的支持下，詳細地檢驗奈米鑽石跟不同細胞、微生物，小型動物的交互作用，有系統地研發利用奈米鑽石優異的生物相容性以及表面的可塑性，成功地發展出一系列不同的方法將抗癌藥物連接在奈米鑽石上形成奈米鑽石與藥物的複合體，並且在細胞及小鼠的模式中成功的實現抗癌藥物的傳遞。複合體攜帶抗癌藥物已被證實有較佳的效能，使用更少的藥物分子而更易穿透細胞，因此降低了對正常細胞的毒性、減低化學治療的副作用。[3]

所以奈米鑽石的應用也不只在生物醫學方面，在量子電腦上也可能會需要利用到奈米鑽石的缺陷，我們在購買鑽石時，都期望它是毫無缺陷的，然而科學家們卻希望奈米鑽石具有特定的缺陷，因為這些缺陷正是讓我們能成功打造室溫量子電腦的核心要素之一。

在奈米鑽石形成過程中，碳原子會按照鑽石的晶格進行排列，但某些位置可能會被氮原子 (Nitrogen, N) 所取代，或是因為缺少應有的碳原子而形成所謂的空缺 (vacancy, V)。當這兩個缺陷結合在一起時，就稱為NV缺陷。這樣的NV缺陷會造成一個電子未被配對，使得它能夠獨立地展現電子的自旋特性。自旋具有兩種可能的狀態：上旋 (spin-up) 和下旋 (spin-down)，我們可以透過外部磁場或微波輻射來調整電子的自旋狀態。奈米鑽石具有的此種特殊結構使得我們能夠在室溫下操作電子的自旋狀態，再加上奈米鑽石具有良好的導熱性和化學穩定性，有助於保持NV缺陷中電子的穩定性，即使在高溫環境下仍可進行操作。此外，各個不同NV缺陷中的電子亦可以產生糾纏狀態，當我們改變其中一個NV缺陷的狀態時，這種變化將同步影響其他NV缺陷的狀態，這種特性便可以應用於量子通訊領域。[4]

### (三) 研究方法及步驟

我目前就是要利用多種雷射以及共焦式顯微鏡去激發奈米鑽石，並利用光譜儀量測光譜來找尋奈米鑽石所含的NV。共焦式顯微鏡如下圖所示



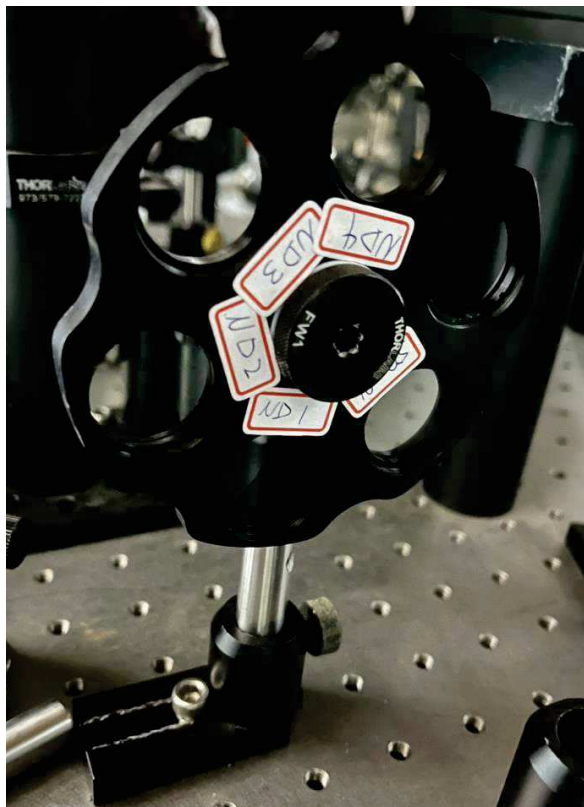
我們首先探討在不同波長的激發光下，對於奈米鑽石的光譜特性有甚麼影響。在此實驗中，我目前只使用了430 nm 和532 nm的雷射光作為激發光源，在之後可能會在使用其他波長的光源來進行激發，來獲得更多關於奈米鑽石的光譜圖。

首先先進行的量測的是波長為532nm的雷射光光源(綠光)，雷射射光的強度如下圖(一)，單位是伏特。



圖一

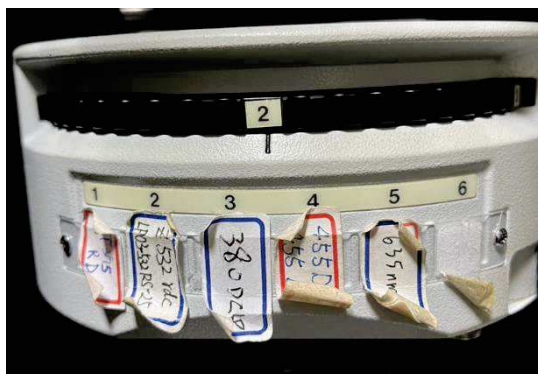
為了避免雷射光太強而導致激發出太多的光子造成儀器的損壞，我們會在雷射的行進路線上放置衰減片如下圖。



ND1代表的是光強度減少10倍，二則是100倍以此類推。

在實驗過程中大多都使用ND1來進行實驗，之後再視激發出來的光強度去判斷是否要改變雷射強度。因為雷射在實驗過程中可能也會被檢測儀監測

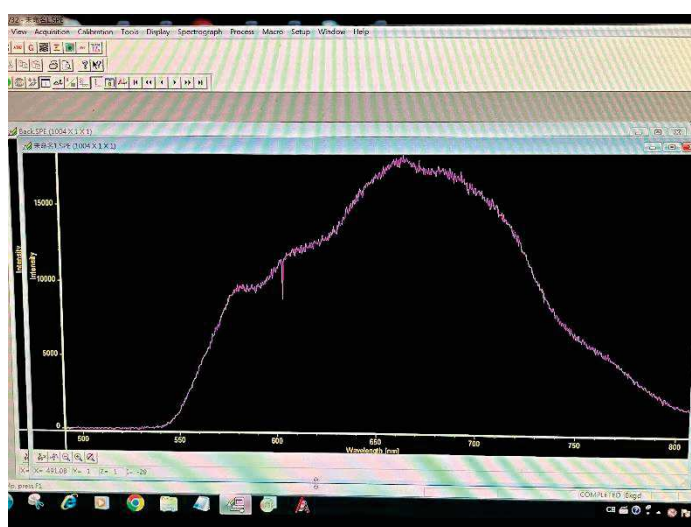
到，所以需要使用濾片將雷射光過濾掉，所使用的濾片是2號濾片，他可以將波長為532nm的雷射過濾掉，但如果雷射光過強可能會需要另外加裝濾片來加強過濾效果。視意圖如下圖



使用的物鏡倍率為100X，如下圖



準備好了就可以進行量測，目前測出來的光譜圖如下圖(有扣除背景光)



再來就是換成波長430nm 的雷射(藍光)來進行量測，濾片則要換成4號濾片，目前進度就做到這裡。

430nm做完之後會再換另一組雷射來測量奈米鑽石的發光光譜，最後就是將奈米鑽石樣品的濃度降低，來量測單一的NV光譜。

(四) **參考文獻**

[1] [S.-J. Yu, M.-W. Kang, H.-C. Chang, K.-M. Chen and Y.-C. Yu, J. Am. Chem. Soc., 127, 17604 \(2005\).](#)

[2] [C.-C. Fu, H.-Y. Lee, K. Chen, T.-S. Lim, H.-Y. Wu, P.-K. Lin, P.-K. Wei, P.-H. Tsao, H.-C. Chang and W. Fann, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 104, 727 \(2007\).](#)

[3] [跨域研究解決問題－奈米鑽石的生醫標定及藥物傳遞-自然科學:臺灣研究亮點 \(ntnu.edu.tw\)](#)

[4] [鑽石不只為愛而閃耀，也照亮量子革命之路 | CASE 報科學 \(ntnu.edu.tw\)](#)

# 奈米線薄膜電晶體之光感測器電性研究

作者: 黃文彥(S10210042)

蕭錫鍊

Email: [S10210042@gmail.com](mailto:S10210042@gmail.com)

## 摘要

本研究以簡易的製程來製作矽奈米線紙，利用低壓化學氣相沉積系統(LPCVD)在矽基板上成長平均直徑約 100nm、長度 120 $\mu$ m的摻雜磷的奈米線。透過超音波震盪法將奈米線製備成矽奈米線懸浮液。利用真空過濾法在硝化纖維膜過濾出矽奈米線，並形成矽奈米線紙。利用快速熱退火讓奈米線與奈米線之間可以形成 junction，試圖透過增加熔接點的數量來增強矽奈米線紙的整體電性和機械強度。利用丙酮將硝化纖維膜移除。接著用光阻液以及光罩(mask)選擇性的將不需要鍍氧化層與電極的地方暫時用光阻液阻擋。並透過 RF 磁控濺鍍機在方才留下的空格處濺鍍上氧化層，再以同樣的方式在氧化層上方濺鍍上透明導電薄膜 (氧化鋁鋅 AZO)作為 Gate 端，再將元件照光使光阻液從矽奈米線紙上移除。將元件翻到背面後，同樣用光阻液及光罩將不需要鍍電極的地方暫時用光阻液阻擋。再利用濺鍍方式在空格處濺鍍上透明導電膜作為 Source 端與 Drain 端形成電極。

## 研究計畫內容

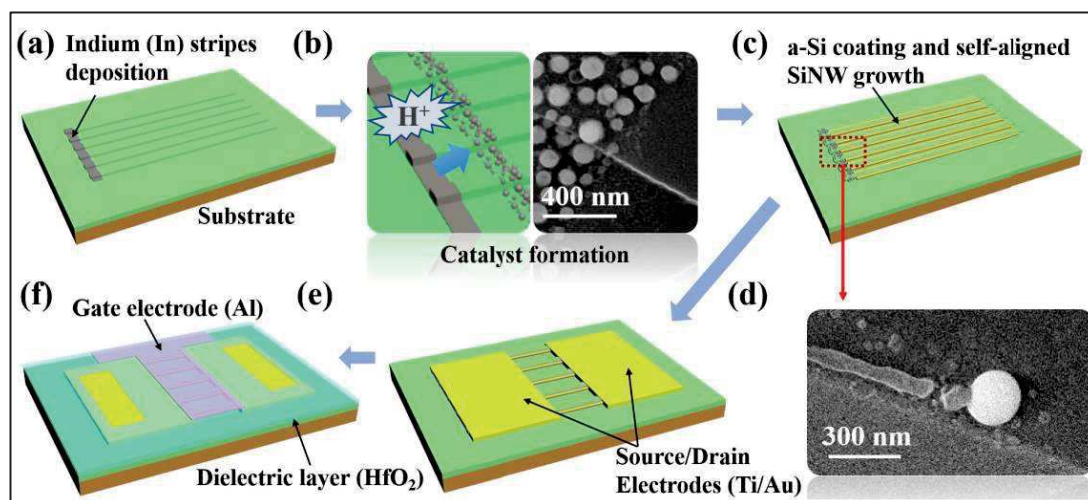
### (一) 研究動機與研究問題

可撓式電子元件在現代的發展下日新月異，目前存在於市場上的可撓式電子元件大部分為有機材料，由於有機材料壽命短、不耐高溫且載子遷移率較差。如果可以用無機的半導體材料來取代有機材料且仍具有可撓性，才有機會製作高性能、可彎折的電子元件。而奈米線結構可以同時兼具可撓性及半導體的特性，因此被視為可撓式電子元件具有前景的發展方向之一。此外相較於塊材，矽奈米線由於尺度縮小，因此表面效應或量子侷限效應將顯著影響矽奈米線的物理性質，例如:高機械強度、高電阻、高寬比造成的邊際效應等。

近幾十年來薄膜電晶體(TFT)大多都以無機材料為主。薄膜電晶體為場效電晶體(FET)進階的應用之一，以低功耗及容易驅動兩大特色聞名，且薄膜電晶體作為一種特殊的電晶體具有高解析度及快速響應等特色，最廣為人知的應用為平板顯示器(FPD)、電腦螢幕、手機等各種顯示設備。本研究期望製備出高品質、高性能的矽奈米線紙，結合矽奈米線的機械強度發展出可撓式的薄膜電晶體。利用矽奈米線薄膜電晶體製作出光感測器並針對光性與電性加以研究。

## (二) 文獻回顧與探討

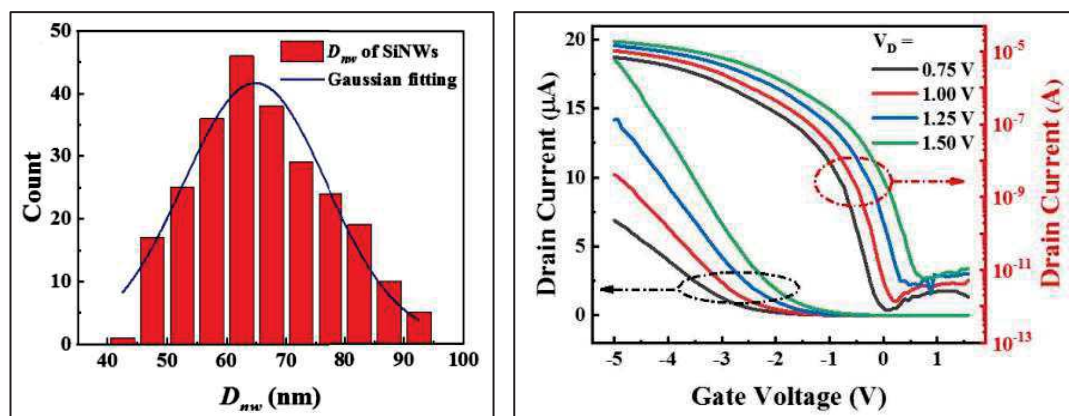
Han Yin 等人 [1]利用 PECVD 技術製備出與基板平行的矽奈米線。在矽奈米線在兩側蒸鍍上 Ti/Au 作為薄膜電晶體的 Source 和 Drain。接著以原子沉積技術(ALD)沉積 20nm 厚的  $\text{HfO}_2$  作為介電層，並在  $\text{HfO}_2$  上方蒸鍍上一層金屬鋁作為閘極。成功製作出薄膜電晶體。



矽奈米線製程示意圖

作者透過量測去做數據統計，發現矽奈米線的直徑長度分布呈現高斯分布，大多矽奈米線的直徑以 60nm 有最多數量如左圖。

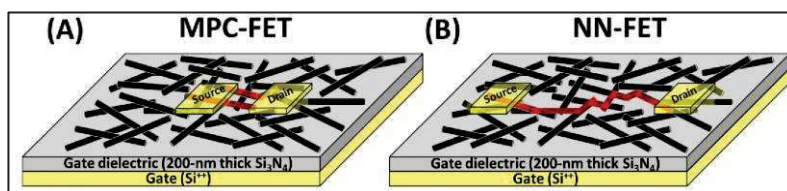
作者將薄膜電晶體去進行電性量測。右圖所示為其 Gate 電壓與 Drain 電流做圖，可以觀察到其電流具有啟動電壓(threshold voltage)。Gate 端施加負電壓，會使 Gate 與 Source 之間的電位差增加，進而使電子通道形成，所以 Drain 端的電流會上升。證明利用矽奈米線製作成薄膜電晶體是可行的。



此實驗可以改進的地方在於其複雜且繁瑣的製程，因為需要在基板上蝕刻出足夠數量的狹縫讓奈米線可以沉積，如果需要大面積製程就會需要足夠精細的技術，所以無法大規模的製作電晶體，相對來說效率較差。再者，此種製程雖然可以確保矽奈米線的方向統一，但因為無法確認每條奈米線長度，所以在鍍電極時需要透過顯微鏡來輔助。

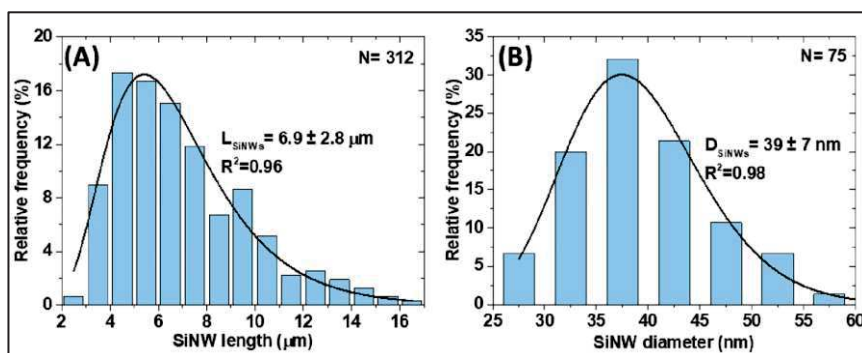


Maxime Legallais 等人[2]利用 CVD 技術製程矽奈米線，並將奈米線透過超音波震盪形成矽奈米線懸浮液。將懸浮液透過  $0.1\ \mu\text{m}$  多孔硝酸纖維素膜(直徑 47 毫米)過濾成膜，形成奈米線紙。利用過濾溶解技術，將一部分的矽奈米線紙從濾紙上脫離下來，轉移到  $\text{Si}_3\text{N}_4$  上。接著將奈米線紙在  $400^\circ\text{C}$  低溫下 sintering 使奈米線彼此的 junction 可以連接起來，最後利用 HF 把矽奈米線表面的氧化層去除掉並鍍上 Source 和 Drain



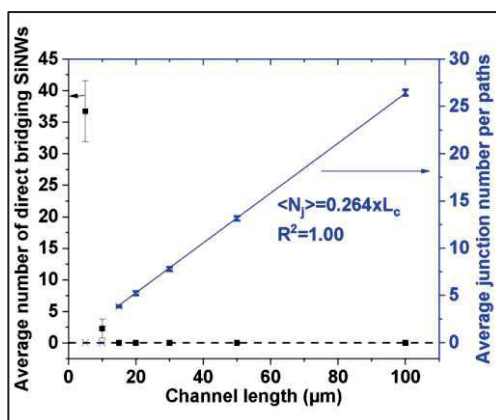
矽奈米線紙成品示意圖

作者對奈米線的長度與直徑去做了數據統計，發現兩者皆呈現對數常態分布，長度約為  $5\ \mu\text{m}$  的數量最多，平均下來大約  $6.9\ \mu\text{m}$ 。而直徑約為  $37.5\ \text{nm}$  數量最多，平均下來大約為  $39\ \mu\text{m}$



奈米線長度與直徑分布(N 代表奈米線數量)

此外作者對於兩電極的距離去進行了電腦模擬，藍色代表有 NN junction 形成，黑色代表沒有 junction 形成。隨著兩電極長度增加，junction 數量也會隨之增加。黑色點則最多到  $10\ \mu\text{m}$ ，這是因為奈米線長度平均只有  $6.9\ \mu\text{m}$ 。所以兩電極距離越遠，幾乎沒有一整條完整的矽奈米線形成。



矽奈米線形成方式(黑:沒有 NN junction, 藍:有 NN junction)

圖 A 作者將矽奈米線的組成分成兩類，一類(MPC-FETs)是奈米線足夠長，不需要 NN junction 就可以將兩電極連接起來，另一類(NN-FETs)則是透過 NN junction 去連接兩電極。在 MPC-FETs 可以看出因為其中間沒有透過 NN junction 去進行連接，所以電流較大，但其 subthreshold 很高，無法清楚區分開或關。相反的 NN-FETs 的 subthreshold 較低，是作者期望的結果

圖 B 在說明 ON 電流跟 OFF 電流之間的關係，作者期望  $I_{on}/I_{off}$  越大越好，這是因為如果差距越大，越可以分辨出 ON 跟 OFF。

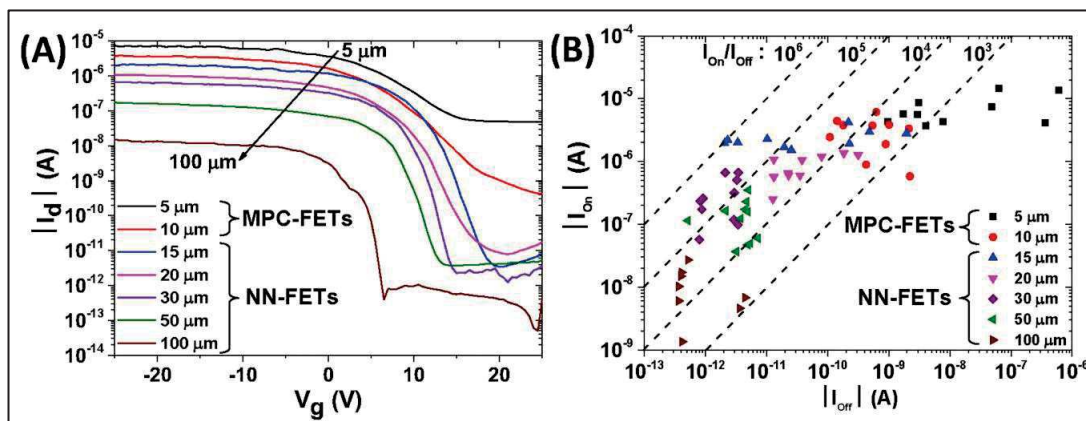
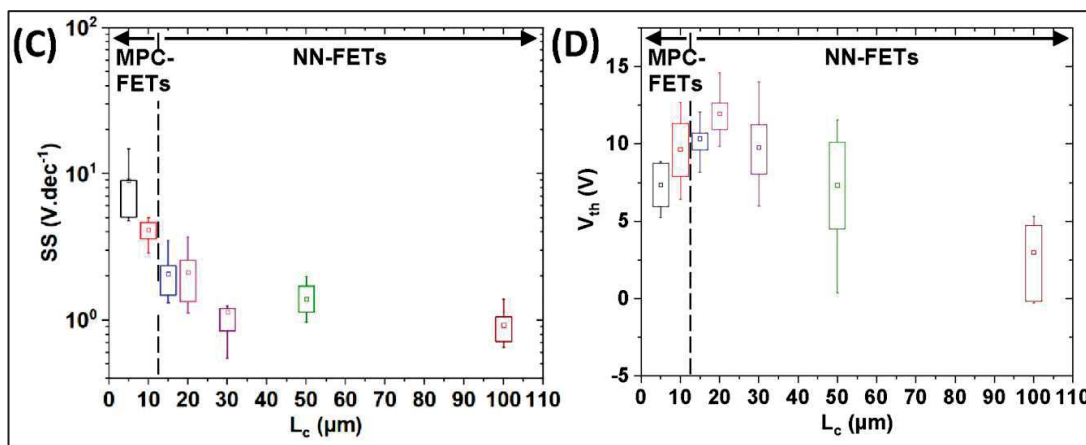
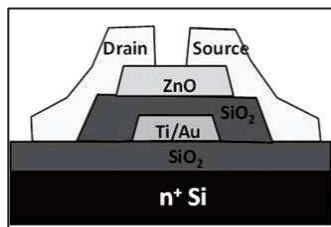


圖 C 在說明電極長度對於 subthreshold 的影響。圖 D 則是在說明電極長度對於 threshold voltage 的影響。作者預期 threshold voltage 越低越好，因為只需要很低的電壓就可以啟動元件。但同樣，高 threshold voltage 的原件可以與不同 threshold voltage 的元件做成另類的開關。



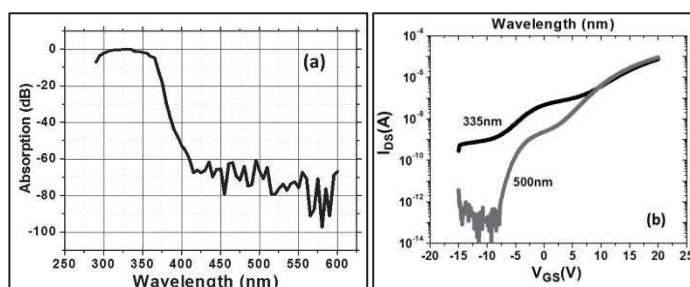
作者對於數據的分析可以作為我的借鑑。此實驗美中不足的地方在於矽奈米線的密度，作者提到他製作出來的細奈米線紙的密度約為  $0.23 \text{NWs} \mu\text{m}^{-1}$ 。另外根據作者給的製做出的薄膜電晶體的示意圖，其使用的閘極為一整片，但此種方式的設計，當 Gate 施加外加電壓時會間接影響到 Source 和 Drain 的電場，進而影響最終結果。

Pavel Ivanoff Reyes 等人[3]先在重摻雜的 n 型基板上以熱生長的方式形成 SiO<sub>2</sub> 層(100nm)。閘極以鈦金屬(100nm)/金(50nm)組成，氧化層則以 PECVD 的方式生長 SiO<sub>2</sub>(~70nm)。透過有機金屬化學氣相沉積法(MOCVD)維持溫度 350 °C 成長氧化鋅(ZnO)，最後同樣以鈦金屬(100nm)/金(50nm)組成 Source 端和 Drain 端形成薄膜電晶體。

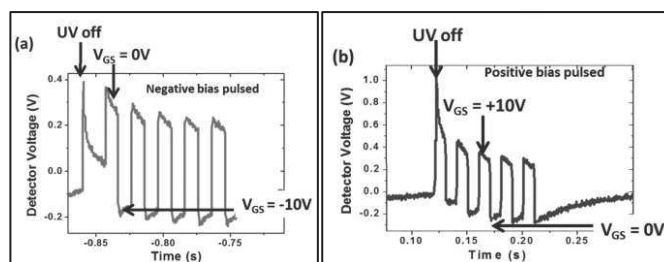


薄膜電晶體示意圖

作者輸入波長 290nm~600nm 的區間，固定 V<sub>GS</sub> 維持 -10V 將波長與吸收作圖，得到了圖 A 的結果，只有在特定波長的範圍內，才可以讓吸收達到最佳化。此外從中抓取波長 335nm 以及 500nm 作為比較，得出兩波長分別與 V<sub>GS</sub> 及 I<sub>DS</sub> 的關係圖。



作者將元件持續照光一段時間，在關閉 UV 照明後立即對 Gate 極電壓施加脈衝，然後監測 Drain 極電壓。左圖為施加負脈衝偏壓(-10V~0V)，右圖施加脈衝正偏壓(0V~10V)，作者認為當 Gate 極施加負偏壓時，由於具有持久的光電導性，所以即使將紫外線關閉，光電流也不會快速地遞減。而施加正偏壓時由於光電導持續受到抑制，因此關閉紫外光後使光電流快速衰減。



我認為此實驗可以改進的做法有以下兩點。作者使用 ZnO 作為連接 Source 端跟 Drain 端的材料，由於 ZnO 通常為脆性材料，因此無法大幅度彎折。此外作者在於電極上主要使用鈦金屬與金作為電極，因此無法讓入射光更有效率地去進行吸收，縱而使實驗結果出現偏差。

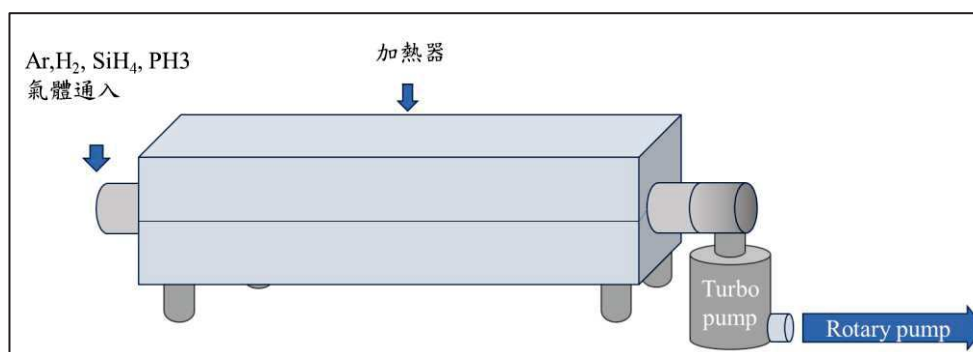
### (三) 研究方法及步驟

#### 1. 基板準備程序

- 利用脈衝雷射將矽晶圓切割成 $4\text{cm} \times 2\text{cm}$ 基板若干，此尺寸最適合放在陶瓷舟載台上以 LPCVD 製程中進行奈米線成長。
- 以丙酮震洗 15 分鐘，去除基板上殘餘的有機物
- 以去離子水震洗 15 分鐘去除丙酮
- 以異丙酮震洗 15 分鐘二次去除殘留丙酮
- 以去離子水震洗 15 分鐘去除異丙醇
- 將基板以 1:100 ( $\text{H}_2\text{O}:\text{HF}$ ) 比例快速浸泡，防止矽基板表面氧化
- 以氮氣槍快速吹去基板上殘留水珠
- 清洗後將基板放入直流式磁控濺鍍機後通入氫氣，在真空壓力下 7.9pa 下，開始在矽基板上濺鍍金觸媒

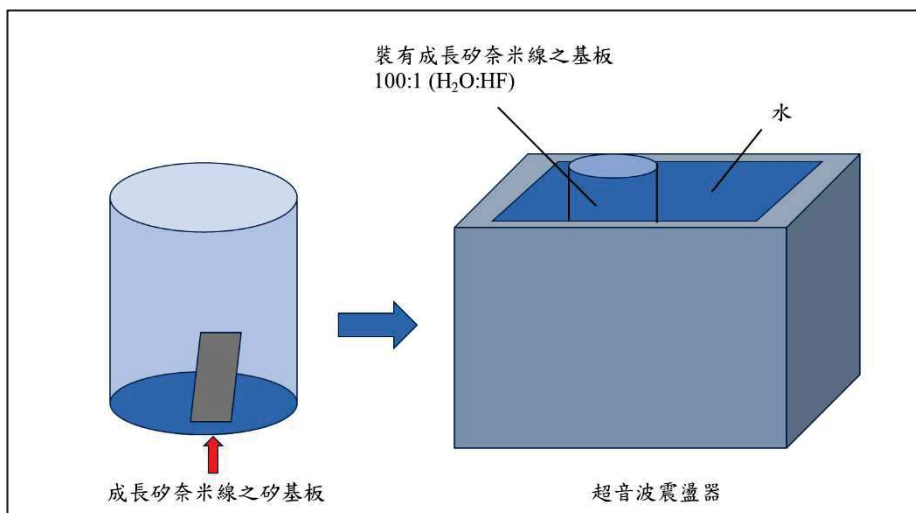
#### 2. LPCVD 製程步驟

- 置入載有鍍金矽基板的陶瓷舟以抽氣系統八小時抽氣，使壓力達到 10-6 Torr
- 以加熱爐將爐管加熱至  $450^\circ\text{C}$  並穩定 30 分鐘
- 通入氫氣以及氫氣活化金觸媒，並調整製程壓力至 20 Torr
- 通入矽甲烷( $\text{SiH}_4$ )和磷化氫( $\text{PH}_3$ )進行成長與摻雜，持續三小時



低壓化學氣相沉積系統示意圖

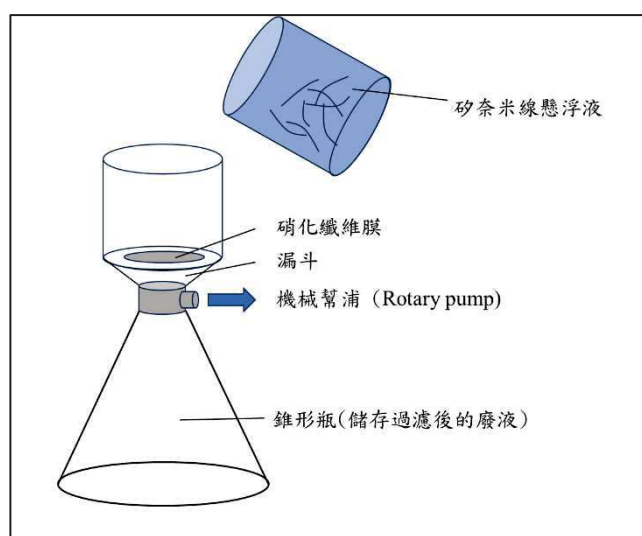
3. 超音波震盪分離法製作奈米線懸浮液
  - a. 以 DI 水震洗基板表面粉塵
  - b. 將合成奈米線的矽基板浸泡在 DI 水中，利用超音波震盪器使矽奈米線與基板分離進入 DI 水
  - c. 製程的矽奈米線懸浮液以 10:1 ( $H_2O:HF$ ) 的比例加入氫氟酸後繼續以超音波震盪器進行兩分鐘的震盪，以去除溶液中的非晶薄膜等雜質
  - d. 加入 DI 水將懸浮液稀釋成 100:1 ( $H_2O:HF$ )



以超音波震盪器分離基板與奈米線示意圖

4. 真空過濾法將矽奈米線過濾成紙
 

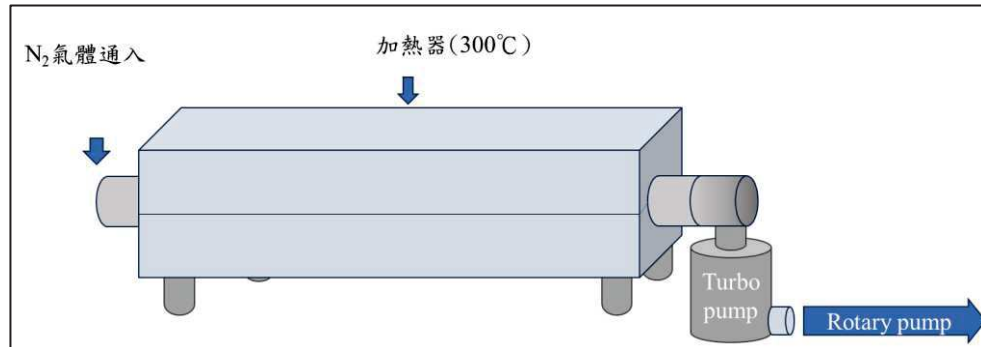
將矽奈米線以真空過濾法，利用重力與瓶內壓力加速過濾速度，使矽奈米線能快速與水溶液分離，在硝化纖維膜上形成矽奈米線紙。



以真空過濾法分離奈米線示意圖

### 5. 快速熱退火

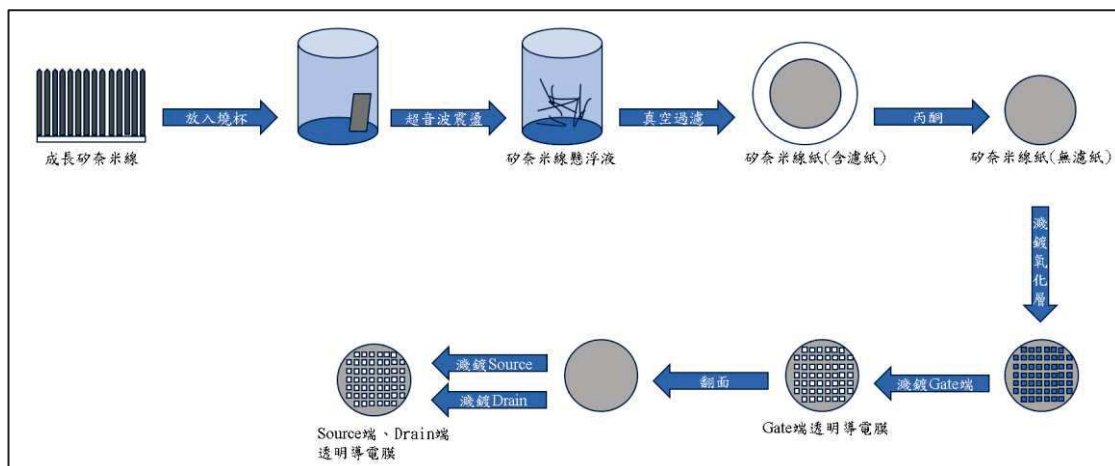
根據 Céline TERNON[4]等人透過在低溫下(250°C~500°C)通入氮氣並使用快速熱退火(RTA)持續 1 分鐘，因此嘗試將加熱器維持 300°C，並利用傳輸棒將樣品推入加熱範圍持續 1 分鐘後拿出。



快速熱退火示意圖

### 6. 濺鍍上 Source 跟 Drain

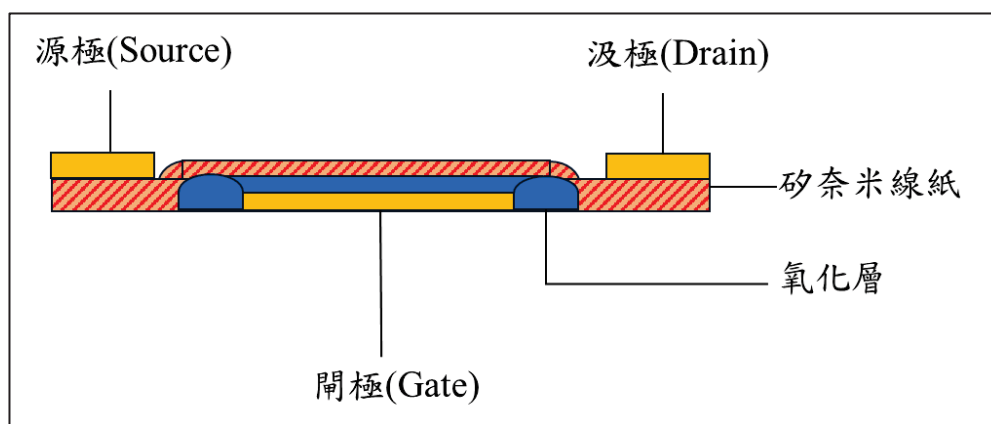
將雷射熔接後的矽奈米線紙利用直流磁控濺鍍機在上方濺鍍上 Source 跟 Drain，製作出以矽奈米線組成的薄膜電晶體。



矽奈米線紙製作薄膜電晶體簡易流程示意圖

#### (四) 預期結果

本研究預期可以成功利用矽奈米線製作出可撓式的薄膜電晶體。在分析階段，預計會透過霍爾效應來進行電性量測，計算載子遷移率。另外會透過四點探針量測，量測出薄膜的電阻率並進行換算，利用量測的電阻率換算出細奈米線紙的摻雜濃度。此外會將重點著重在光電導量測，將矽奈米線薄膜電晶體至於暗箱，使用示波器以方波輸出控制雷射光，並在 Source 端和 Drain 端施加偏壓觀察光照對電流的影響。



預期製作出的薄膜電晶體結構示意圖

#### (五) 參考文獻

- [1] Han Yin, Huafeng Yang, Shun Xu, Danfeng Pan, Jun Xu, Kunji Chen, and Linwei Yu, "High Performance Si Nanowire TFTs With Ultrahigh on/off Current Ratio and Steep Subthreshold Swing," *IEEE Electron Device Lett.*, VOL. 41, NO. 1, Jan.2020, doi: 10.1109/LED.2019.2953116
- [2] Maxime Legallais, Thi Thu Thuy Nguyen, Thibault Cazimajou, Mireille Mouis, Tabassom Arjmand, Bassem Salem, Céline Ternon, "Role played by the nanowire/nanowire junctions in the electrical properties of semiconductor percolating silicon nanowire networks." *J. Appl. Phys.* 28 November 2020; 128 (20): 204501. doi:10.1063/5.0023322
- [3] Pavel Ivanoff Reyes, Chieh-Jen Ku, Ziqing Duan, Yi Xu, Eric Garfunkel, Yicheng Lu; Reduction of persistent photoconductivity in ZnO thin film transistor-based UV photodetector. *Appl. Phys. Lett.* 16 July 2012; 101 (3): 031118. <https://doi.org/10.1063/1.4737648>
- [4] Ternon C., Serre P., Lebrun Jean-Marie, Brouzet V., Legallais M., David S., Luciani T., Pascal C., Baron T., Missiaen Jean-Michel (2015). Low Temperature Processing to Form Oxidation Insensitive Electrical Contact at Silicon Nanowire/Nanowire Junctions. *Adv. Electron. Mater.*, 1: 1500172. doi: 10.1002/aelm.201500172

# 利用機器學習預測咖啡品質

邱振銓(S10210043)

吳桂光 老師 指導

\*Email: [S10210043@thu.edu.tw](mailto:S10210043@thu.edu.tw)

## 摘要

本次研究計畫將會利用機器學習，處理大量由咖啡品質協會(Coffee Quality Institute, CQI)所提供之，三大咖啡產區之綜合咖啡杯測分數。並利用線性回歸方式，預測不同變因對於咖啡杯測分數之影響。

## 研究計畫內容

### (一) 研究動機與研究問題

咖啡是世界上交易量相對較大農產品之一，有超過1.25億的人是依靠此來維持生計。然而，在目前的咖啡市場中，大型主要莊園佔據了咖啡貿易市場的一大部分，也因此中小型咖啡農民，將會難以賺取足夠收入。而咖啡品質協會(Coffee Quality Institute, CQI)，是一家非營利組織，該協會致力於提升咖啡品質，並改善生產國之咖啡農民的生活品質。為此，該協會成立了'Q計畫'。'Q計畫(Q Grader)'是CQI透過可靠且可驗證的系統，精準的辨識出高品質的咖啡，並將其推向市場。然而，評分方式往往對於農民來說，是困難且複雜的。因此我想利用CQI對於咖啡主要生產之三大區域，阿拉比卡、羅布斯塔、賴比瑞亞，針對不同地區、海拔、處理法等等，不同變因對於咖啡杯測分數之影響之數據，利用深度學習之-監督式學習之方式，精準預測該咖啡之杯測分數。並試著尋找出該地區能產出最高分數之咖啡豆，所需要的條件。

### (二) 文獻回顧與探討

在咖啡的領域中結合機器學習，已經在市面上具有一定的討論度。如在挑選出咖啡瑕疵豆時，為了節省人力成本以及提升精確度，便有了利用機器學習進行影像辨識，將咖啡豆從外觀上劃分出瑕疵豆種類。例如文獻[1]的作者使用了CNN(Convolutional neural network)作為Training Model、使用ResNet-50作為影像分析之工具、並在CNN之捲基層內，使用AlexNet 作為第一層神經網路層使用。由於此次專題的目的是藉由迴歸方式，找出數據內的咖啡分數與其特徵值之相關性之外，我還希望能夠輸入一組新的數據之後，能夠對未知品項做預測。因此首先，我將考慮使用機器學習中「監督式學習」的方式來進行討論。為了精準地找出最有效率的模型。我參考了有關咖啡品質的論文[2]。在文獻內容中，已經清楚的將各式模型(如SVR(Support Vector Regression)、Random Forest、Decision Tree、KNN(K-Nearest Neighbors)等)，套用了統一的咖啡數值，找出各模型對於MSE、MAE以及RMAE等數值。由於Random Forest 在Tuned之後，MSE與RMAE中的數值呈現最接近0。因此本次專題討論我將會參考作者對於Random Forest模型，如何去調整並優化參數後，來探討有關咖啡品質數據的線性回歸問題。

### (三) 研究方法及步驟



對於研究所制定的計劃，將使用監督式學習方式來對咖啡數據進行回歸並預測。監督式學習的方法主要是需要給定輸入數據和相應的輸出標籤，透過模型學習輸入與輸出之間的映射關係。並將整個過程分為兩階段：訓練模型與預測。由於在CQI所提供之數據中還參雜著像是咖啡豆擁有者、證書編號、收成年分等，對於我所需要預測之咖啡分數，顯然不會有太大的影響。因此首要步驟便是透過python語法中，將資料進行初步處理的panda dataframe，來提取我們在這資料中，真正需要的特徵值。下一步驟我將會利用TensorFlow，建構機器學習之模型，並導入keras以簡化建構和訓練神經網路模型之過程。接著未來將考慮使用CNN與KNN模型，針對不同咖啡烘焙度採集其圖像特徵、以及對於咖啡產區、處理法、品種等等.....對咖啡杯測分數做預測。

#### (四) 預期結果

目前方向最主要為整理數據，接著將會利用這些數據先找出最佳的一組函數，並利用這個函數，使loss值能夠降到最低。最後的目標是希望能夠將咖啡數據中，主要三大變因與咖啡杯測分數之關係找出來，並且給定義組隨機的新資料，輸入至模型中，預測該筆資料之咖啡杯測分數。期望能夠在最後對於咖啡杯測分數會有著8成的準確率。

#### (五) 參考文獻

- [1] Przybył, K.; Gawrysiak-Witulska, M.; Bielska, P.; Rusinek, R.; Gancarz, M.; Dobrzański, B., Jr.; Siger, A. Application of Machine Learning to Assess the Quality of Food Products—Case Study: Coffee Bean. Appl. Sci. 2023, 13, 10786. <https://doi.org/10.3390/app131910786>
- [2] Devan Anjelito, ML: Coffee Quality Regression, <https://www.kaggle.com/code/devananjelito/ml-coffee-quality-regression/notebook>

## 具有高深結構比例的電阻式記憶體研究

### Resistive Memory Devices with High-aspect-ratio Structures

作者陳昱汎(S10210044)\*

指導教授姓名黃家逸老師

\*Email:S10210044@thu.edu.tw

#### 摘要

本實驗針對TiN/HfO<sub>2</sub>/TiN結構，由於HfO<sub>2</sub>具有高能隙，高介電常數，且非常接近理想 High-K 材料因而在電阻式記憶體的題目中備受關注；而TiN 在未退火時，具有與白金相似的電性，退火後的 TiN 和氧結合，會產生氮氧化鈦及晶紅石氧化鈦，具有晶紅石晶型的氧化鈦能更好的在晶型中保留氧，讓電阻式記憶體的主要理論導電燈絲能以更低的 Forming 電壓形成，也可以提升元件可靠度。

本次實驗的黃光微影原理是透過正光阻與光產生光反應，透過照光的方式，使正光阻可被特定的顯影劑沖洗掉，搭配光罩即可做出想要的立體結構。本實驗最主要利用黃光微影技術，在介電層與電極間製造出立體的結構，以此來增加介電層與電極的接觸面積，藉此來觀察並探討介電層接觸面積對電阻式記憶體的電性影響。

#### 研究計畫內容

##### (一) 研究動機與研究問題

電阻式記憶體(Resistive Random Access Memory, RRAM)擁有低成本、低耗能、高操作速度、保存資料能力佳、結構簡單等優點，被視為取代快閃式記憶體的次世代記憶體之一。

目前 RRAM 有許多的電阻轉換機制被提出，包含導電燈絲傳導、電效應控制的蕭基能障調變、電效應控制塊材的電荷捕獲及釋放所導致的 SCLC 機制，其中導電燈絲傳導理論較被廣泛接受；由於 RRAM 的電阻轉換機制缺乏直接證據，因此大部分實驗的進行方式會以先進行實驗，然後透過電性表現等推測背後成因。導電燈絲傳導的解釋為：當外加一偏壓時，導電物質(氧)移動，形成細燈絲連接上下電極導通電路，此時有通路可以讓電子流經，即為低阻態(LRS)，形成導電燈絲的過程稱為 Set；然後透過 Reset 使導電燈絲斷裂，由於此時無導電燈絲，因此阻值提高，形成高阻態(HRS)，透過高低阻態的明顯阻值差異區分 0 與 1；透過 Set 與 Reset 的循環，導電燈絲可以重複形成與斷裂，在高低阻態間切換。

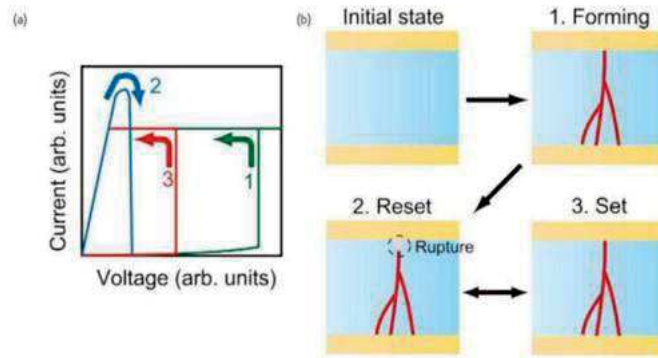


圖 1. 導電燈絲轉換過程示意圖[1]

目前的電阻式記憶體相關研究主要都在不同材料的高低阻態比，延長紀錄時間，增加循環次數，降低形成電壓，以上介電層基本都是平面的，最多也只透過蝕刻去對電極或介電層進行二維的塑形，卻鮮少有人對三維的結構做探討；我們認為相較平面的薄膜堆疊，若在介電層與電極間做一層立體結構能夠讓兩層材料更緻密的結合，基於燈絲理論，若兩層材料能更好的結合，就能防止氧的逸散，這有幫助於降低導電燈絲的形成電壓。故本實驗要研究的問題有：

### 1. TiN(400°C)/HfO<sub>2</sub>/TiN在增加不同立體結構後的電性研究

在經過退火的 TiN 或在 HfO<sub>2</sub> 上進行黃光微影，製造微米尺寸的立體結構，透過不同圖案的光罩去製作出不同大小與形狀的立體結構，並分別在底電極與介電層間和上電極與介電層間製造結構，對其電性進行分析。

### 2. 具結構之 TiN/HfO<sub>2</sub> 層在不同退火溫度下的電性研究

由於 HfO<sub>2</sub> 在 700°C 的高溫下會形成單斜晶的晶型，因此能更好的儲存氧，而過多的氧會造成在 Forming 時導電細絲過粗，會使氧在缺陷處堆積，造成元件的永久性崩潰，因此本實驗目的是透過不同退火溫度(600°C、650°C、700°C、750°C、800°C)，找出電性表現最好，可靠度方面最佳的退火溫度。

### 3. 具結構之 TiN/HfO<sub>2</sub>/Ti/TiN 的電性研究

在介電層與電極之間加入反應層可以提升其穩定度、最大承受電壓，降低形成電壓等優點，因此本實驗加入反應層，並找出立體結構的最佳位置。

## (二) 文獻回顧及探討

HfO<sub>2</sub> 是一種 High-K 材料，介電常數與能隙與其他常用的 High-K 材料如 TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub> 做比較，皆處於兩者之間；圖 2. 為各材料與理想 High-K 材料的關係圖，其中 HfO<sub>2</sub> 為所有材料中最接近理想 High-K 的材料，另外還有透明、高耐熱等性質。

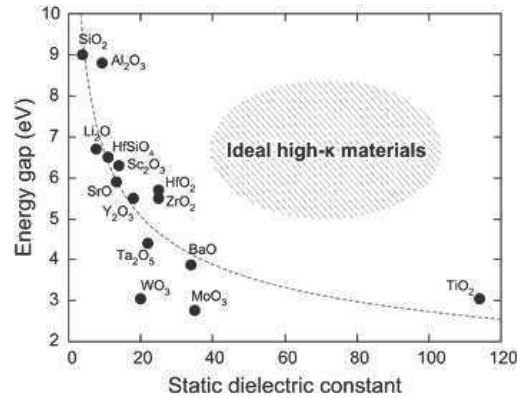


圖 2.各材料與理想 High-K 材料的關係圖

在 Wang[2]對HfO<sub>2</sub>作為介電層的電阻式記憶體進行各項實驗中，對於HfO<sub>2</sub>的許多特性進行探討，他們發現HfO<sub>2</sub>在 500°C左右會從非晶態轉為晶態，700°C時則產生明顯晶型為單斜晶相(Monoclinic)，也對不同退火溫度的HfO<sub>2</sub>進行 AFM 測量，由圖 3.[2]可以看到在 700°C時，明顯形成非連續薄膜(圖 3.)，粗糙度提升，在後來的實驗中發現，雖然一開始在高阻態時阻值變化很大，但後來隨著循環次數增加介面會逐漸達到平衡而穩定阻值，且 700°C的樣品最具穩定性，在記憶體判讀 0、1 時不容易出現錯判的情況；也有最長的儲存時間。他們還有對不同電極面積的記憶體進行電性分析，發現只有 HRS 會隨面積改變，由此也可以佐證導電燈絲理論，由於電極面積的增加，HRS 的阻值越小，而 LRS 阻值不變，因此可得知當氧空缺形成通路後，影響阻值的因素只有此燈絲的物理條件。

而在行政院國家科學委員會研究計畫中[3]，他們對TiN/HfO<sub>2</sub>/TiN進行改良，研究在介電層與電極間若再加上一層反應金屬，如 Ti、Al 等，對整體元件的影響；若在其中加入反應金屬，HfO<sub>2</sub>的氧會和反應金屬層鍵結，形成金屬氧化物，而HfO<sub>2</sub>則會變成缺氧氧化鈣(HfO<sub>x</sub>)，金屬氧化物提供氧，使導電燈絲更容易形成，缺氧氧化鈣有更多氧空缺，有助於形成導電燈絲時更能夠讓氧填入；元件原本在 0.5V 時判斷訊號出錯率會升高，加入 Al 後承受電壓提升至 0.75V(圖 4.)，因此加入反應層金屬可以有效提升樣品可靠度；加入 Ti 層後可以有效降低 Forming 電壓。而反應層最好的位子在介電層與上電極間(圖 5.)，因氧化鈣有良好的絕緣屬性，因此需要較大的形成電壓，加一層反應金屬可以更容易導通樣品；Ti 作為反應層，與氧化鈣中的氧鍵結會形成氧化鈦(圖 6.)，在雲林科技大學[4]的研究中指出，若將HfO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>進行堆疊，可以有效提升介電質。

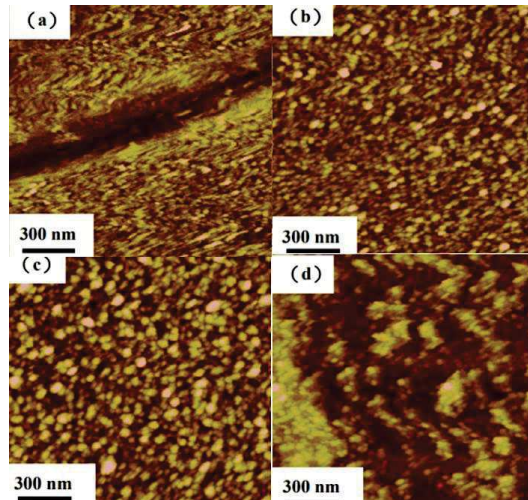


圖 3.初鍍態、300°C、500°C、700°C HfO<sub>2</sub>之 AFM 圖[2]

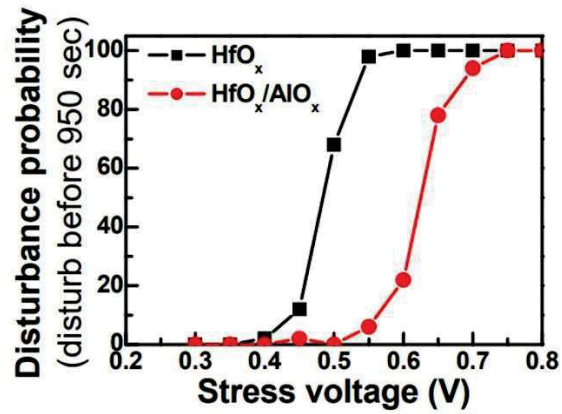


圖 4.加入 Al 反應層 出錯機率-電壓關係圖[3]

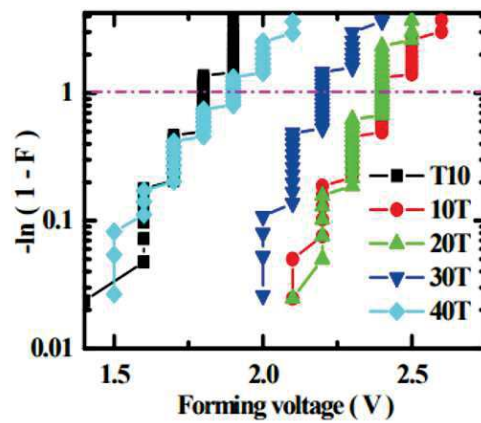


圖 5.不同厚度反應層 Ti 在介電質上與下的形成電壓比較圖[3]

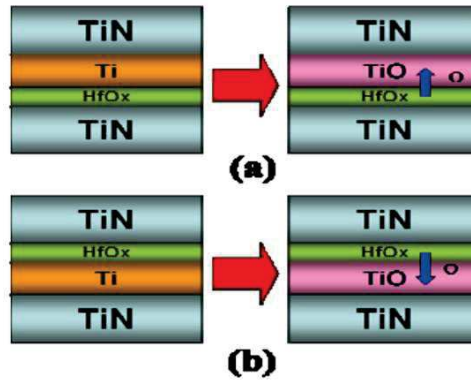


圖 6.Ti 反應層形成氧化鈦[3]

### (三) 研究方法及步驟

本次實驗將鍍製 TiN(75nm)/HfO<sub>2</sub>(100nm)/TiN(75nm)/Si 及 TiN(75nm)/Ti(10nm)/HfO<sub>2</sub>(100nm)/TiN(75nm)/Si；

#### 1. TiN(75nm)/HfO<sub>2</sub>(100nm)/TiN(75nm)/Si:

清洗完矽基板後利用 RF 磁控射頻濺鍍法在純氬氣氛下鍍製 TiN(75nm)，將光阻 AZ-P4620 以旋轉塗佈的方式在 TiN 上均勻填滿光阻，並依轉速-厚度關係圖(圖 7.)取適合的轉速，本實驗初轉 600rpm 旋轉 10 秒使其均勻後，5000rpm 旋轉 40s 將厚度控制為 2μm，將樣品和圓形圖騰(10μm\*10μm)光罩裝上載台，用曝光機曝光 10 秒，泡入顯影劑 AZ400K 顯影 25 秒，放在加熱台以 100°C 烤乾，成品如圖 7.；以氬氧比 10:1 氣氛下鍍製 HfO<sub>2</sub>，由於濺鍍 HfO<sub>2</sub> 時功率達 150W，濺鍍能量會使 TiN 呈現(200)的晶向(圖 8.)，相當於退火完成，因此第一個研究項目不需額外退火，成品如圖 9.；將樣品泡入丙酮舉離將多餘光阻洗掉(約需一天的時間)後放入高溫爐，進行不同溫度的退火，經 700°C 退火的樣品如圖 10.；最後再鍍製一層 TiN(75nm)，成品如圖 11.。

(濺鍍參數參照表 1.)

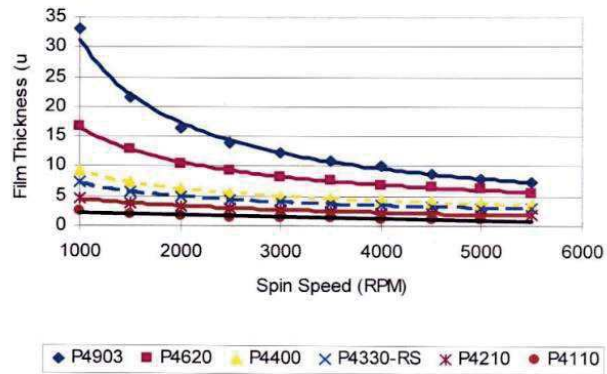
#### 2. TiN(75nm)/Ti(10nm)/HfO<sub>2</sub>(100nm)/TiN(75nm)/Si:

第三個研究項目多一層 Ti 的樣品製程同上，但在鍍 HfO<sub>2</sub> 之後先鍍一層 Ti(10nm)；立體結構分別做於 TiN(BE)或 HfO<sub>2</sub> 之上。

測量樣品的 I-V 關係、測試循環次數、電子顯微鏡(OM)觀察結構形狀及電子掃描顯微鏡(SEM)測量其厚度及鍍率。



## SEVERAL GRADES AVAILABLE



BU Electronic Materials

圖 7.厚度-轉速關係圖(本實驗使用 AZ-P4620)

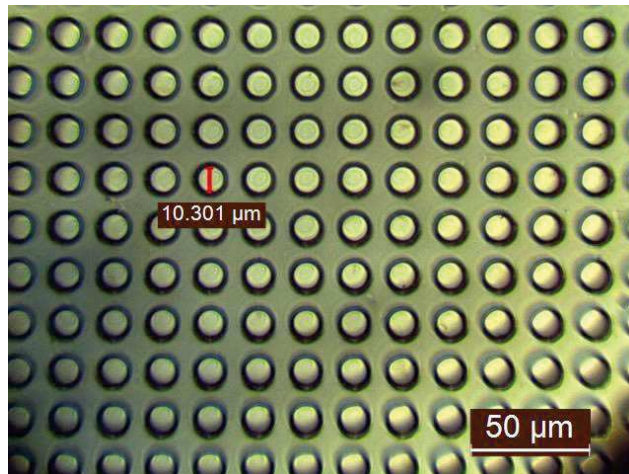


圖 8.旋塗後樣品

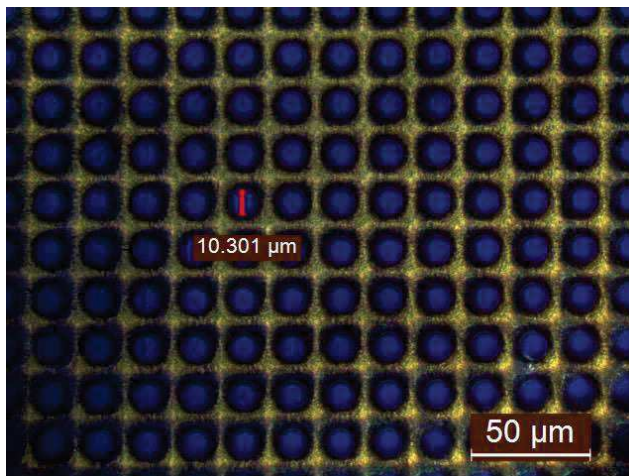


圖 9.鍍完HfO<sub>2</sub>樣品

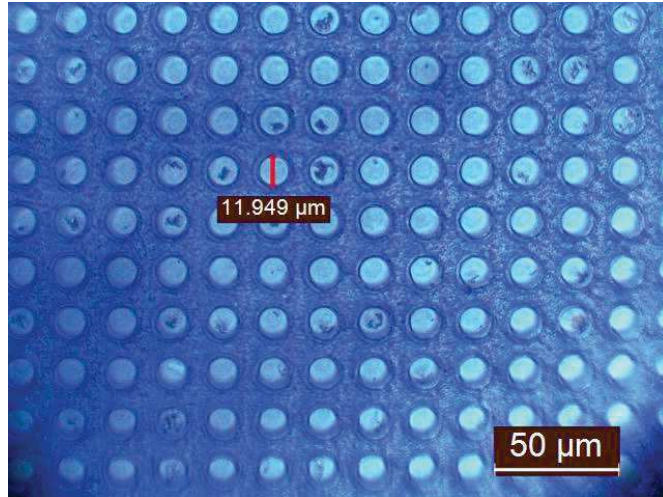


圖 10. 舉離、退火後樣品

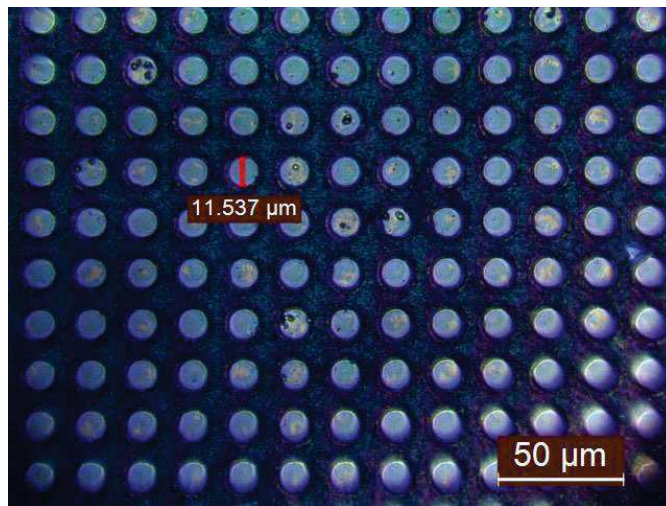


圖 11. 鍍上電極(TiN)後樣品

	工作氣壓(torr)	功率(w)	Ar Flow(slm)	O2 Flow(sccm)	時間(hr:min)
HfO <sub>2</sub>	$1 \times 10^{-2}$	150(RF)	1	100	00:10
TiN	$3 \times 10^{-3}$	50(RF)	50	X	02:30
Ti	$3 \times 10^{-3}$	25(DC)	50	X	00:30
	初轉	600rpm		末轉	5000rpm
	曝光時間	10s		顯影時間	25s

表 1. 各項參數

#### (四) 預期結果

##### 1. TiN(400°C)/HfO<sub>2</sub>/TiN在增加不同立體結構後的電性研究

加入立體結構後能增加介電層與電極的接觸面積且讓介面更緻密的結合，防止氧逸散，因此我們預期加入結構後的樣品能有較小的 Forming 電壓，進而增加可靠度。

##### 2. 具結構之TiN/HfO<sub>2</sub>層在不同退火溫度下的電性研究

退火後的HfO<sub>2</sub>會形成單斜晶，能夠防止氧逸散，且 TiN 可以與這些氧結



合成氮氧化鈦、氧化鈦，並增加HfO<sub>2</sub>中的氧空缺，對降低 Forming 電壓也有幫助。

### 3. 具結構之TiN/HfO<sub>2</sub>/Ti/TiN的電性研究

加入Ti金屬反應層能提升承受電壓，就能延長元件壽命，且HfO<sub>2</sub>為高絕緣材料，在介電層上加Ti可形成較易導通之氧化鈦，加上下層TiN形成的氧化鈦，即為HfO<sub>2</sub>與氧化鈦堆疊，根據雲林科技大學[4]的研究，可預期能夠提升介電值。

## (五) 參考論文

- [1] Sawa, A. (2008). Resistive switching in transition metal oxides. *Materials today*, 11(6), 28-36.
- [2] 國立交通大學 碩士論文 含氧化鈣薄膜之電阻式記憶體特性研究
- [3] 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告 氧化鈣電阻式記憶體研製與可靠度研究
- [4] 國立雲林科技大學 碩士論文 高介電 HfO<sub>2</sub> 晶相以及 TiO<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub> 堆疊結構之研究

# FeMn/NiFe 薄膜交換偏壓增強之研究

## Enhancement of exchange bias in FeMn/NiFe thin films with NiFeCr underlayer

江哲熙(S10210046)\*

指導教師姓名王昌仁老師、張晃暉老師

\*Email: [S10210046@thu.edu.tw](mailto:S10210046@thu.edu.tw)

### 摘要

FeMn/NiFe 雙層結構之交換偏壓 (EB) 系統因其不含貴金屬且製程簡單且可應用於自旋電子元件中而受到關注。為了改善此系統的磁性，本研究探討了 Ta 和 NiFeCr 底層效應對 FeMn/NiFe 膜結構和磁性之影響並進行了比較。其中 NiFeCr 底層不僅具有與 NiFe 相似的晶格常數，將可能有助於 NiFe 和 FeMn 的結晶性。本研究首先將使用磁控濺鍍法製備 FeMn/NiFe 薄膜，並插入 NiFeCr 底層，期能改善 FeMn/NiFe 膜結構，並利於獲高介面交換耦合效應而有大的交換偏壓場。此外，將透過調整濺鍍參數(不同工作壓力、功率和鍍率)優化 NiFeCr 底層及 FeMn 層，並研究底層與 FeMn 濺鍍參數對 FeMn 結構、微結構與應力之影響，以利優化其結構、介面、微結構與應力，達到更佳之交換偏壓場和低矯頑場，以利應用於 AMR 感應器等多種自旋電子元件。

### 研究計畫內容

#### (一) 研究動機與研究問題

巨磁阻(GMR)效應(即自旋閥 spin valve)和穿隧磁阻 (TMR)效應(即磁穿隧接面 MTJs)的元件是迄今為止最成功的自旋電子元件，它們是讀頭傳感器的基礎，AMR(磁阻抗)傳感器在信息處理、自動化、導航以及軍事領域方面需求旺盛，其具有低成本、小型化、安裝較少和易於集成等優勢，而交換偏壓(EB)是影響 AMR 感應器靈敏度的一項關鍵因素[4]。在元件中引入 AFM 將能夠比傳統的磁隨機存取記憶體 (MRAM)元件快許多倍。而此效應最明顯的現象便是 FM(自由層)受到 AFM(釘扎層)釘扎後產生磁滯曲線的偏移，稱之為交換偏壓場( $H_E$ )。

本計畫將透過不同實驗參數改善 FeMn/NiFe 雙層結構的生長。由於 NiFeCr 之晶格常數與 Permalloy 合金薄膜相當接近與匹配，而以 NiFeCr 做為底層也較容易獲得平坦的表面。許多研究團隊常以 NiFeCr 做為 NiFe 之底層，使得 NiFe 有高結晶性、(111)纖構及高 AMR 特性。

本計畫將以 NiFeCr 做為底層來進行實驗，並且透過改變底層之各項參數來改善 FeMn/NiFe 雙層結構，進而使交換偏壓場( $H_E$ )增加。所以要研究的問題有

#### 1. NiFeCr/FeMn/NiFe/NiFeCr 在不同底層厚度下的結構與磁性之研究

使用 NiFeCr 底層以改善界面粗糙度，進而增強 FM/AFM 界面之交互作用，透過鍍製不同底層厚度，研究平整度對薄膜結構與磁性能的影響。

#### 2. NiFeCr/FeMn/NiFe/NiFeCr 在不同底層之工作壓力下的結構與磁性之研究

根據先前結果，不同工作壓力可能會影響底層之晶粒大小，進而影響 FM/AFM 結構，透過不同底層工作壓力製備樣品，研究薄膜結構與磁性能。

### 3. NiFeCr/FeMn/NiFe/NiFeCr 在不同底層之鍍製速率下的結構與磁性之研究

在濺鍍中，不同的鍍製速率會使薄膜表面有不同的粗糙度，進而影響 FM/AFM 的耦合機制，因此本實驗將以不同底層鍍製速率製備樣品，研究薄膜結構與磁性能。

### 4. FeMn 反鐵磁層在不同之鍍製條件下的結構與應力之研究

由於不同鍍製條件可能會影響反鐵磁層的結構，並對交換偏壓場 ( $H_E$ ) 產生影響，因此我們將對 FeMn 反鐵磁層做應力掃描，研究其結構變化。

## (二) 文獻回顧與探討

在 1978 年由 Hempstead 等人發現  $Ni_{80}Fe_{20}/Fe_{50}Mn_{50}$  薄膜具有交換偏壓特性後，反鐵磁性的  $Fe_{50}Mn_{50}$  薄膜從而被大量關注，其最早可應用於自旋閥，到後來的磁性穿隧接面和磁性隨機存取記憶體等技術中[1]。

在室溫時 FeMn 在 Mn 原子比為 30~55% 之間為無序之反鐵磁性面心立方結構 ( $\gamma$  相)； $\gamma$  相 Mn 塊材在室溫時為非穩定相，然而 FeMn 之相在薄膜狀態是穩定的，其尼爾溫度為 470K，且幾乎無須經過磁退火處理。由於  $Fe_{50}Mn_{50}$  之晶格常數與  $Ni_{80}Fe_{20}$  相當接近，所以  $Ni_{80}Fe_{20}/Fe_{50}Mn_{50}$  並不困難生長雙層薄膜磊晶； $Ni_{80}Fe_{20}$  具有高導磁率與低矯頑磁場 ( $H_C$ ) 等性質，故  $Fe_{50}Mn_{50}/Ni_{80}Fe_{20}$  薄膜非常適合應用於自旋閥之結構。 $Fe_{50}Mn_{50}$  在模型(如圖 1 所示)的自旋結構下為自旋補償系統，因此不可能發生自旋翻轉(Spin-Flop)耦合作用，Jungblut 等人以分子束磊晶法(Molecular Beam Epitaxy)製備具有(110)、(111)及(001)三種單晶取向之  $Ni_{80}Fe_{20}/Fe_{50}Mn_{50}$  薄膜，由結果發現 FeMn 是(111)及(001)在平面上為自旋非補償系統時，亦有磁滯曲線偏移的現象，而以 (111)系統最為明顯，他們認為此現象是由 AFM-FM 之界面粗糙度(Interfacial Roughness)所主導的。

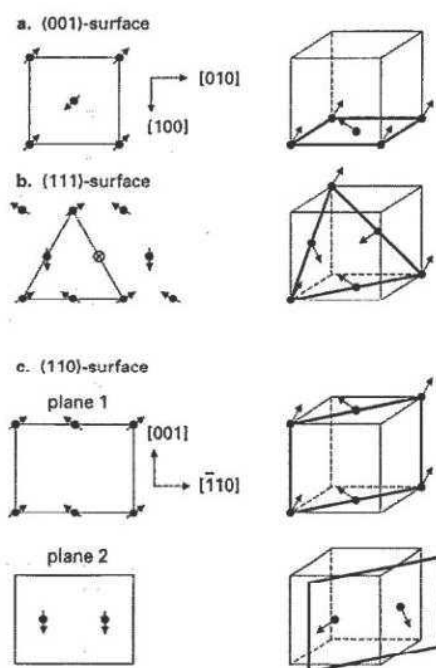


圖 1  $Fe_{50}Mn_{50}$  在模型下不同晶面之自旋結構 [1]

插入與 NiFe 之晶格常數相近的 NiFeCr 底層不僅可以獲得與 Ta 底層相同的效果使界面更為平整，改善粗糙度，亦會使 NiFe 有更好的薄膜磊晶性，改變 FeMn/NiFe 結晶結構。2002 年，Lai 等人對 NiFeCr 底層進行了研究，透過應力分析量測反鐵磁層的晶格常數，結果發現 NiFeCr 底層的加入可以使反鐵磁層結晶成(111)自旋未補償態(如圖 2)[2]，從而實現更大的交換偏壓場( $H_E$ )。

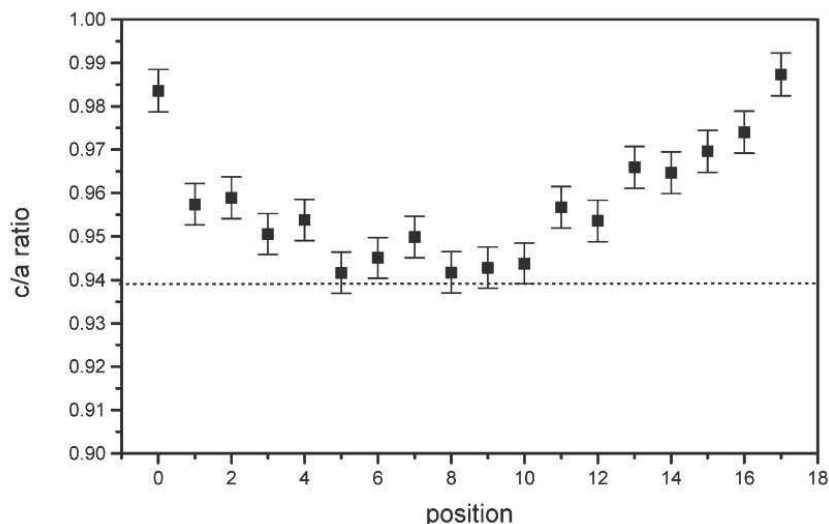


圖 2.位置 0-18 為反鐵磁層，膜層中心位置最接近反鐵磁(111)之晶格常數 0.94[2]

交換偏壓被認為是一種界面現象，由鐵磁與反鐵磁之間的介面偶和所造成，而晶粒大小與介面粗糙度是影響此界面現象的關鍵因素。2013 年，Hsu 等人研究了 Ta/FeMn/NiFe/Ta 多層膜，結果表明，插入 Ta 底層不僅可以使晶粒大小增加，再透過晶粒對晶粒的磊晶成長影響 FeMn/NiFe 之介面耦合導致交換偏壓場( $H_E$ )的增強，且他們進一步繪製了  $H_{eb}$  和  $H_C$  (可能是另一個性質或參數) 對不同 Ta 底層厚度的關係。他們觀察到，隨著 Ta 厚度的增加， $H_{eb}$  的數值也增加，最後呈現出趨於穩定的趨勢，而矯頑場  $H_C$  則因為界面粗糙度下降，使界面面積增加導致較多的自旋被固定在同一方向而提高。介面粗糙度在底層 15nm 時有了明顯的改善 [4]。

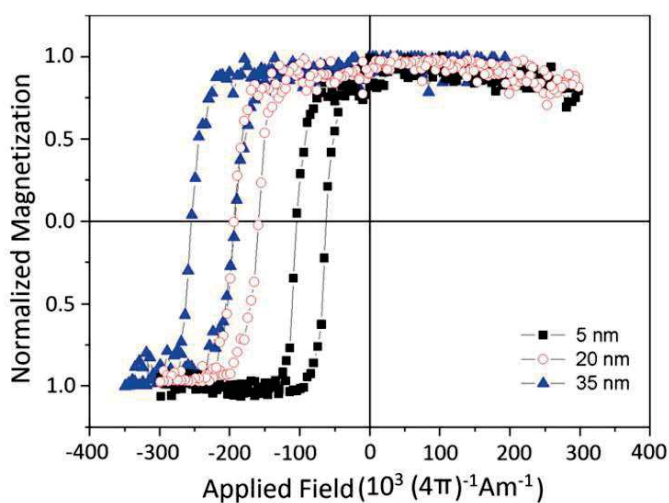


圖 3. 沉積在不同 Ta 厚度上的 NiFe(5 nm)/FeMn(20 nm)的磁滯曲線[4]。

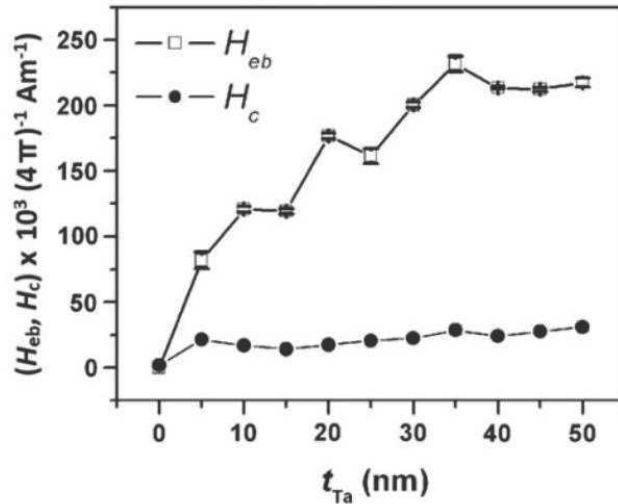


圖 4. FeMn(20nm)/NiFe(5nm)薄膜之  $H_{eb}$  與  $H_c$  對不同 Ta 厚度作圖。交換偏壓在底層的加入之後陡升。[4]

2007 年，Tang 人提出當鐵磁層與反鐵磁層界面處中，反鐵磁層未補償的自旋愈多，就會形成愈大的交換偏壓場( $H_E$ )，如圖 5 所示。此外，在鐵磁層 NiFe 厚度為 4-6nm 時，鐵磁層與反鐵磁層形成的交換偏壓場會最大 [5]。

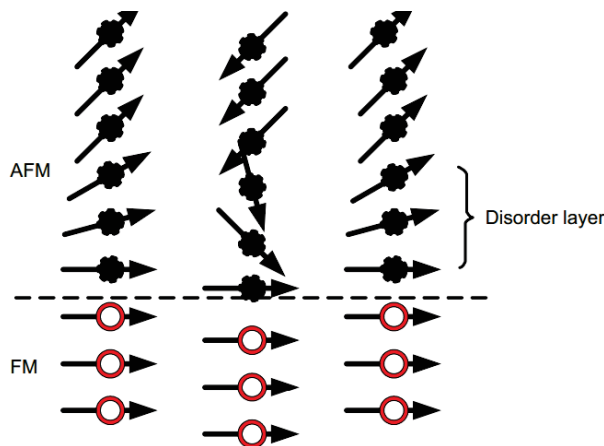


圖 5.鐵磁與反鐵磁層界面中自旋方向示意圖[5]

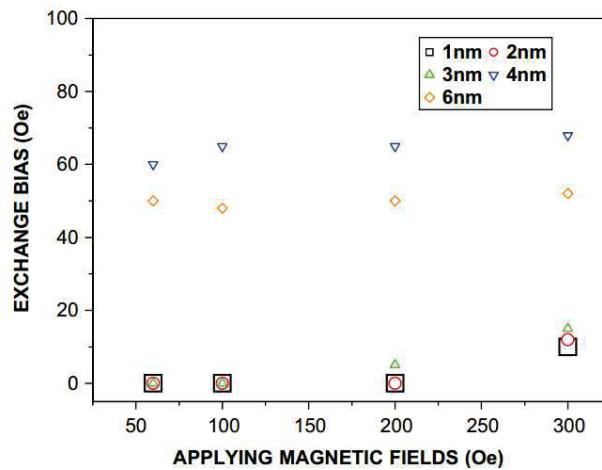


圖 6.不同鐵磁層厚度在不同磁場下量測的交換偏壓[5]

在微觀角度中，鐵磁與反鐵磁介面可能會出現磁性死層(magnetic dead-layer)，如果介面是平坦的，交換偏壓會在這個非磁性層的長程互相交換作用下產生，而此現象僅會在 2-3 個非磁性層中出現。2013 年，Nascimento 等人對 NiFe/FeMn 介面提出了模型[7]。

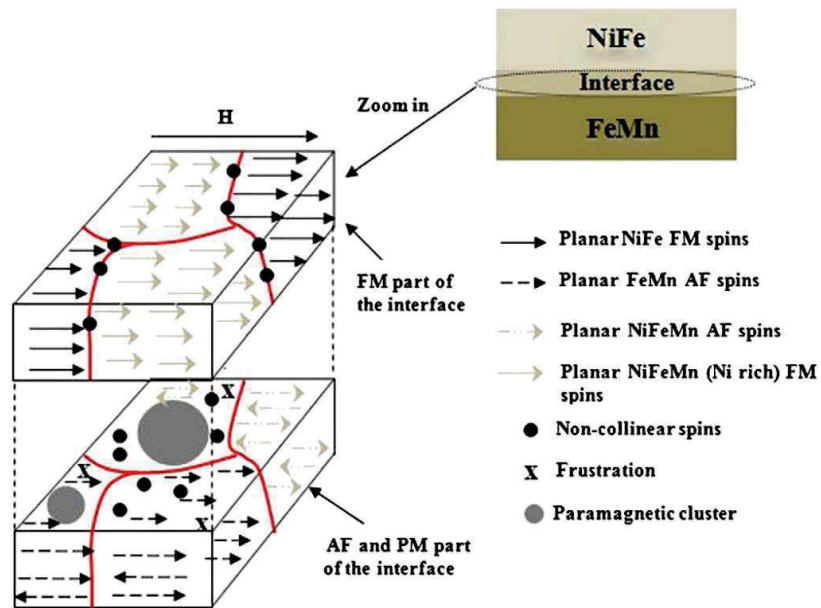


圖 7.鐵磁與反鐵磁微觀介面示意圖[7]

2021 年，Talantsev 等人說明提出介面粗糙度和膜層間的擴散效應會影響鐵磁與反鐵磁的原子耦合對數量，並對薄膜的磁性能有不同影響[8]。

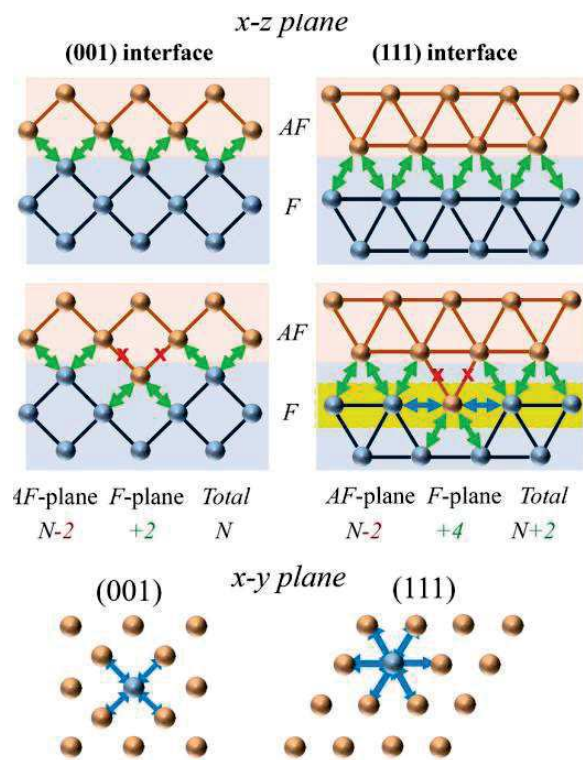


圖 8.在不同平面和粗糙度下，鐵磁與反鐵磁介面耦合情形之模型，綠色為耦合形成，紅色為耦合取消[8]

圖 9 顯示低於臨界體積  $V_c$ ，晶粒在測量溫度下是熱不穩定的，並且不會產生  $H_E$ 。在分佈的高點，存在第二個臨界體積  $V_{set}$ ，在該體積之上，晶粒無法固定。因此，只有體積介於  $V_c$  和  $V_{set}$  之間的晶粒才有助於  $H_E$ 。[6]

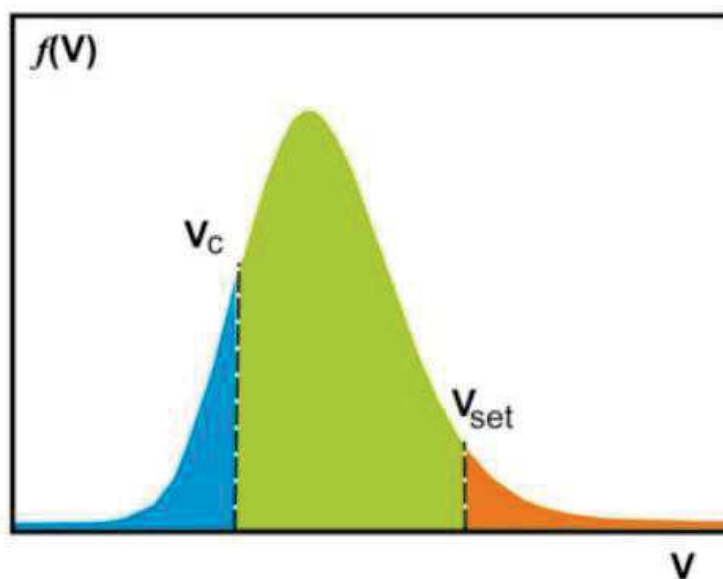


圖 9.AF 層磁化反轉能壘示意圖[6]

### (三) 研究方法及步驟

本實驗共使用 NiFe、NiFeCr 及 FeMn 三種合金靶材並以磁控濺鍍法來製備 NiFeCr(5 nm)/FeMn(20 nm)/NiFe(5 nm)/NiFeCr(x nm) 多層膜。實驗中會以不同工作壓力、鍍製速率鍍製 10 至 50 nm 厚的 NiFeCr 底層，接著利用直流 DC 濺鍍法鍍製 NiFe(5 nm) 鐵磁層，再以射頻 RF 濺鍍法鍍製 FeMn(20 nm) 反鐵磁層，最後鍍上一層 NiFeCr(5 nm) 的頂層以防止氧化，再量測其結晶性及分析界面間的效應，並量測磁性分析其交換偏壓及矯頑力。

圖 10. 為本實驗之流程圖。其中

1. 磁控濺鍍沉積法(magnetron sputtering): 設定濺鍍參數(工作壓力、瓦數)，沉積薄膜於玻璃基板上。
2. 原子力顯微鏡(AFM): 測量膜厚來算出鍍率，以及測量表面形貌。
3. X 光繞射分析儀(X-ray Diffraction): 用以觀察薄膜的晶體結構。
4. 交換梯度磁力計 (AGM): 測量薄膜的磁滯曲線，分析磁特性、磁化反轉與矯頑機制等。

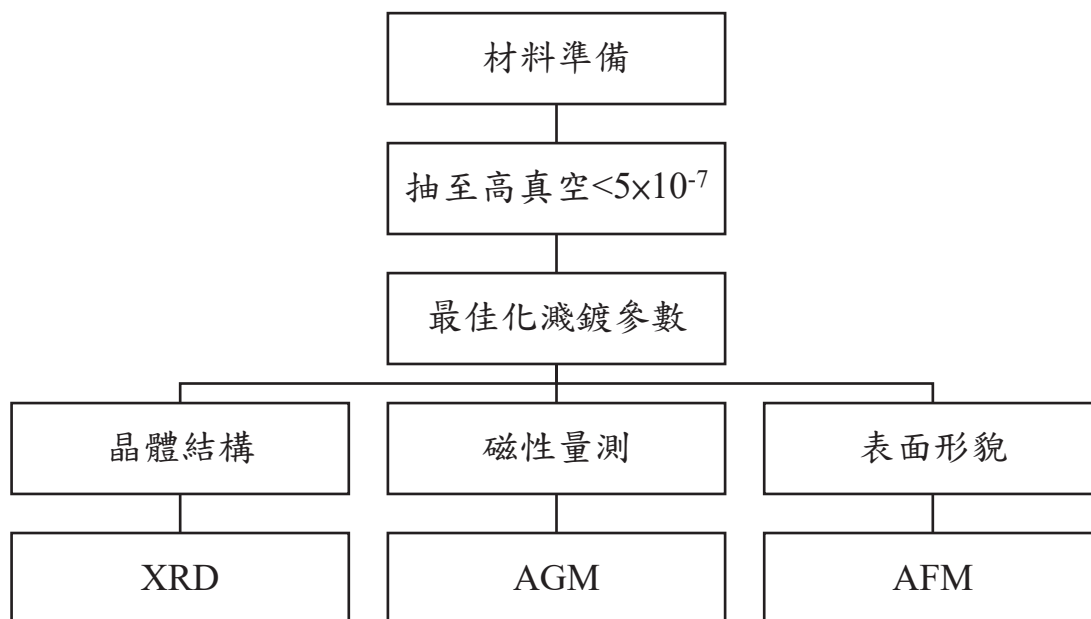


圖 10.實驗流程圖

#### (四) 初步實驗結果及討論

在不同底層厚度下的 NiFeCr/FeMn/NiFe/NiFeCr 薄膜 XRD 分析圖如圖 11 所示。底層 10nm 時，由於 NiFeCr 底層太薄無法檢測到繞射峰的出現，且由於較薄的底層，上層的 FeMn 在濺鍍時無法產生良好的結晶，亦無繞射峰的出現。當底層厚度來到 15nm 時，由於 NiFeCr 在玻璃基板上產生結晶，且基於底層的平坦性，上層的 FeMn 開始出現結晶現象，並產生了繞射峰，而底層厚度增加到 50nm 時，NiFeCr 底層形成穩定且平坦的表面，有助於上層 FeMn(111)結晶性更好，FeMn(111)相繞射峰值來到最大。

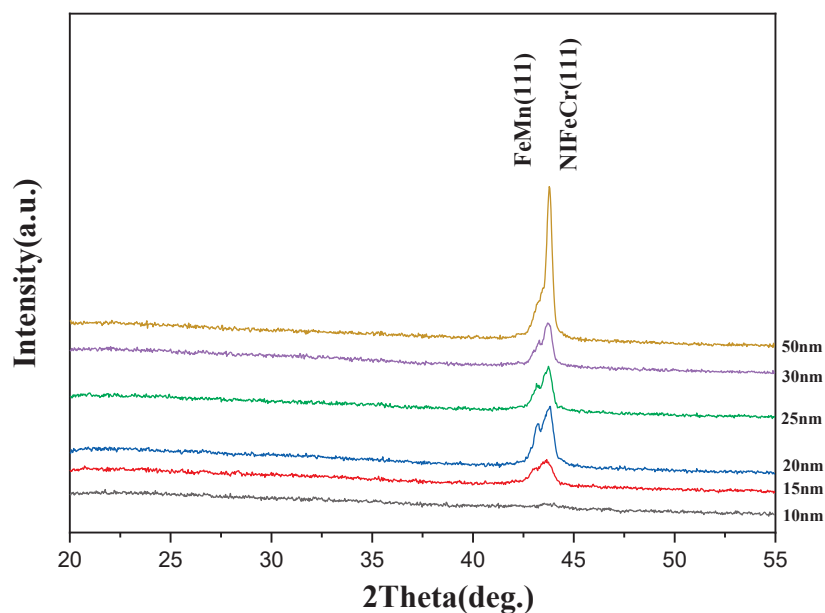


圖 11.不同底層厚度下的 XRD 繞射分析圖



圖 12.(a)-(f)顯示了在不同底層厚度下的 NiFeCr/FeMn/NiFe/NiFeCr 的 M-H 曲線。在底層厚度為 10nm 時，由於 NiFeCr 底層薄膜太薄尚未形成結晶，上層的 FeMn/NiFe 缺乏平坦的結晶環境，使得 FeMn/NiFe 界面無法形成耦合機制導致無交換偏壓場的產生。而底層厚度增加至 15nm 時，底層效應降低了界面粗糙度並有良好的平坦性，在 FeMn/NiFe 界面處形成耦合機制，出現交換偏壓場( $H_E$ )。隨著底層厚度增加，交換偏壓場( $H_E$ )在  $T_{NiFeCr}=25nm$  時趨於飽和，並在  $T_{NiFeCr}=50nm$  時出現最大值。底層厚度增加會使粗糙度下降，並在 FeMn/NiFe 界面處形成較大的界面面積，導致大量磁矩朝相同方向排列，形成高矯頑場，如圖 11.(f)。機制將透過本計畫深入探討。

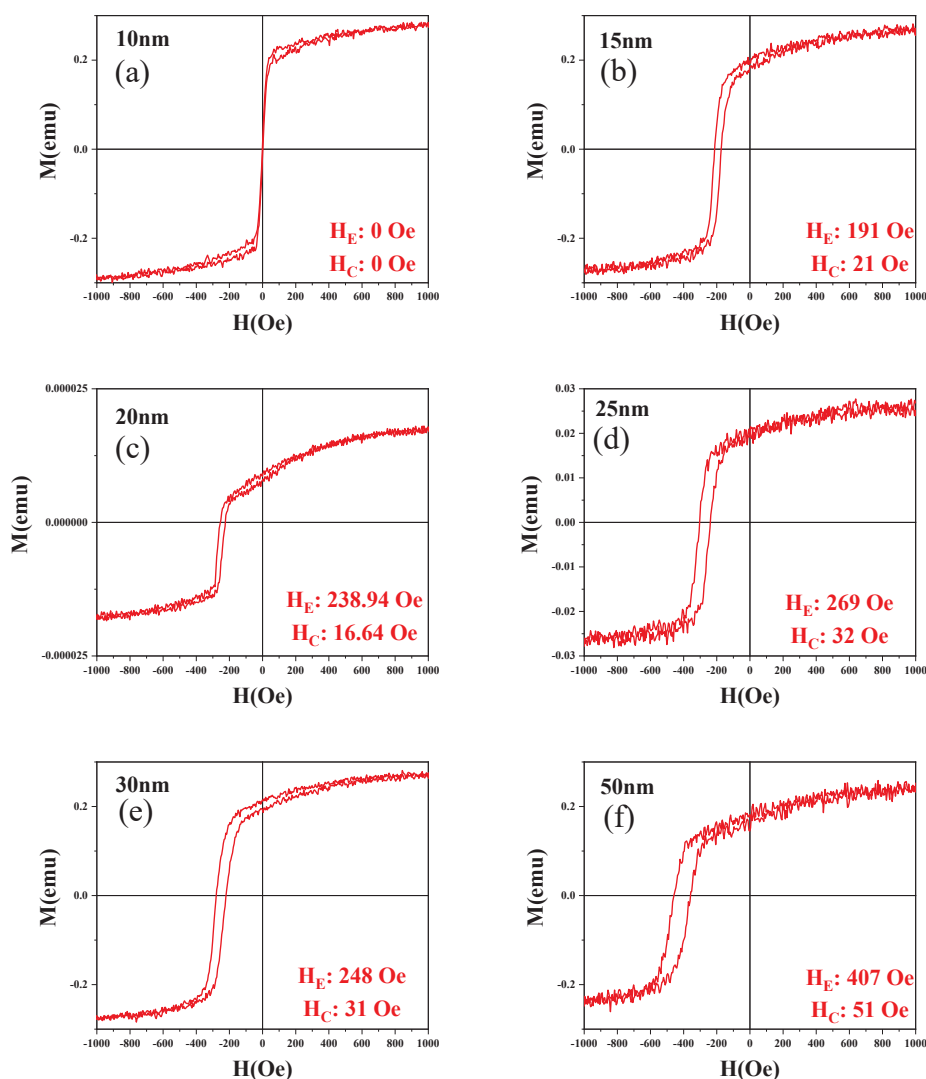


圖 12. 不同底層厚度下的磁滯曲線

## (五) 未來計畫與預期結果

目前的初步結果顯示 NiFeCr 底層可以與常被作為偏壓交換系統底層的 Ta 產生相同的底層效應。而未來將基於目前初步的結果，導入更多的濺鍍參數以達到更好的薄膜磁性能。現階段只有以 XRD 以及 AGM 量測薄膜結晶性和磁性能，未來將以 TEM 穿透式電子顯微鏡及應力分析對 FeMn 反鐵磁層進行研究。

### 1. NiFeCr/FeMn/NiFe/NiFeCr 在不同底層之工作壓力下的結構與磁性之研究

使 NiFeCr 底層在不同工作壓力下鍍製，在玻璃基板上沉積出不同大小的晶粒，以達到更好的交換偏壓

### 2. NiFeCr/FeMn/NiFe/NiFeCr 在不同底層之鍍製速率下的結構與磁性之研究

以不同鍍製速率在玻璃基板上沉積 NiFeCr，使薄膜具有適當的粗糙度，進而達到更好的交換偏壓和較低的矯頑力

### 3. FeMn 反鐵磁層在不同鍍製條件下的結構與應力之研究

以 TEM 與應力分析探討 FeMn 在不同鍍製條件下的微結構，藉此探討反鐵磁層對於交換偏壓之影響

## (六) 參考文獻

- [1] R.D.Hempstead : S.Krongclb,and D.k Thompson,IEEE Trans.Magn.MAG-14,521 (1978)
- [2] Lai, Chih-Huang, et al. "Effects of structure and ion irradiation on the exchange field of NiFe/NiMn." Journal of magnetism and magnetic materials 239.1-3 (2002): 390-395.
- [3] Yu, JinBiao, et al. "A self-biased linear anisotropic magnetoresistance sensor realized by exchange biased bilayers." Journal of Magnetism and Magnetic Materials 493 (2020): 165695.
- [4] Hsu, Jen-Hwa, An-Cheng Sun, and Puneet Sharma. "Lateral grain size effect on exchange bias in polycrystalline NiFe/FeMn bilayer films." Thin solid films 542 (2013): 87-90.
- [5] Tang, Xiao-Li, et al. "Huge exchange-coupling field observed in FeMn-pinned spin valve with ultra-thin pinned NiFe layer." Journal of magnetism and magnetic materials 312.2 (2007): 366-369.
- [6] Gonzalo Vallejo-Fernandez ; Markus Meinert.Recent Developments on MnN for Spintronic Applications.Magnetochemistry 2021, 7, 116
- [7] Nascimento, V. P., et al. "Clarifying roughness and atomic diffusion contributions to the interface broadening in exchange-biased NiFe/FeMn/NiFe heterostructures." Thin solid films 542 (2013): 360-367.
- [8] Talantsev, Artem, et al. "Microscopic manipulations of interatomic coupling density for tailoring of exchange bias mediated by mesoscopic interface topology." Applied Surface Science 558 (2021): 149861.

## 三維導線

作者 李怡君(S10210047)

指導教師姓名 黃家逸

\*Email: [s10210047@thu.edu.tw](mailto:s10210047@thu.edu.tw)

### 摘要

本實驗是透過黃光微影以及濺鍍技術製作出三維導線，製作材料是銀，其中線寬以及間距為 15 微米，而高度則是塗佈機末轉各為 3500rpm、4500rpm。而製作出的導線進行重複彎折角度以及彎折次數的測試，並以三維的導線以及平面的導線來做比較。

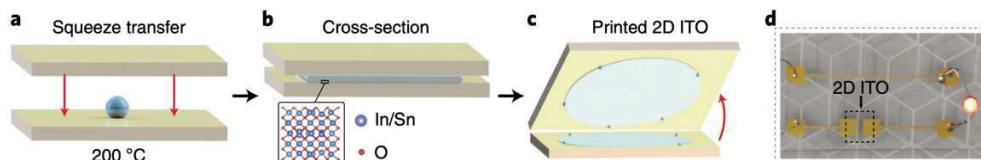
### 研究計畫內容

#### (一) 研究動機與研究問題

目前可撓式技術因其適應性強、輕量化、節省空間、耐磨性強和製造成本低等優勢，成為科技領域引人注目的研究方向。隨著新興應用需求的不斷增長，尤其在柔性顯示器、柔性電子和可穿戴裝置等領域，對於可撓式技術的深入研究迫在眉睫。而我們也在思考如果將導線製作成三維的，是否會比平面導線的效果更好，而這項問題在之前的問題經讓之前的學長研究過了，因此我們開始把問題放向如何讓三維導線最佳化，這次研究了不同高度的三維導線，何種高度才是不讓電阻變化變化較快。

#### (二) 文獻回顧與探討

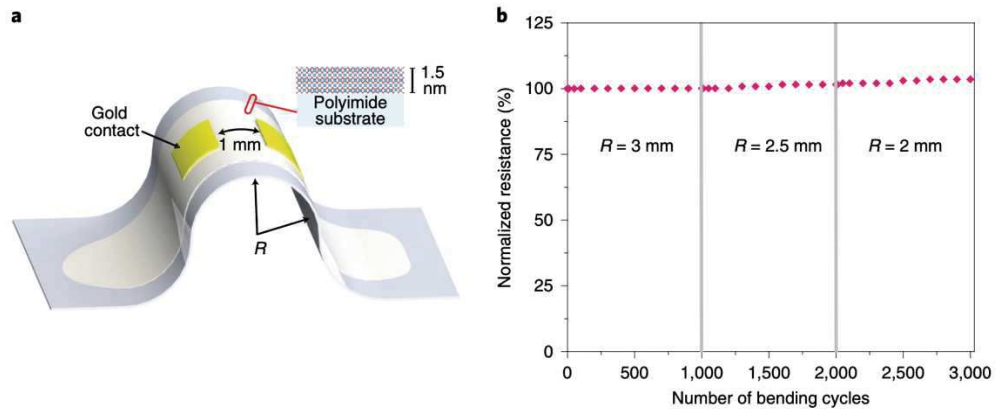
透明導電氧化物 (TCO) 由於其獨特的電子能帶結構，展現高導電性，且在可見光範圍內透明。氧化銦錫 (ITO) 作為 TCO 的重要代表，在工業中已有數十年的應用。然而，ITO 的缺點包括依賴真空技術和批量處理的物理氣相沉積技術，以及薄膜脆性與柔性薄膜不相容。為了面對這些問題，研究人員因此找出了一項新穎的技術—液態金屬印刷技術。這種技術成功製造了厚度僅為幾個原子的 ITO 片。這種製程在晶圓尺度上使用低熔點的液態金屬，在大面積上形成 2D ITO。此製程的優勢在於能夠在相對較低的溫度下進行，使其適用於各種基材，包括玻璃、晶圓和聚合物。[1]



上圖為製程圖，(a)將銦錫合金液滴放置在適當的基底上，並將其加熱至 200°C，從頂部輕輕按壓第二個預熱的基材。(b)顯示了放置在兩個基材之間的擠壓合金的橫截面圖。液態金屬被壓成金屬薄膜，界面表面氧化物與基材共形接觸。ITO 的晶體結構如插圖所示。(c)當頂部基板被抬起時，液態金屬由於其高表面張力而恢復為小球形液滴，從而呈現出大面積的 ITO。(d) LED 演示電路使用印刷的二維 ITO 來連接 LED 電源電路中的間隙。二維 ITO 在可見光下保持透明，並且具有足夠的導電性，以使

LED 正常工作。

研究人員發現，由於2D ITO製程使用低熔點的液態合金，因此與高溫聚合物相容。他們成功製作了兩端電阻器件，並對2D ITO進行了反覆機械彎曲測試，半徑分別為3mm、2.5mm和2.0mm。在經過3000次循環後，ITO層的電阻僅增加了不到3.5%。



上圖為在聚醯亞胺基板上印刷的2D ITO上進行柔性特性測試，(a)顯示了雙端電阻測試裝置，插圖為ITO和聚醯亞胺的界面。(b) 重複彎折至指定半徑後觀察的裝置電阻變化。先將此裝置彎曲至較大的曲率半徑並進行1,000 次循環，然後在減少曲率半徑後重複測量。

研究人員利用液態金屬印刷技術製造了靈活的ITO薄膜，這些薄膜具有高導電性，並且可以在彎曲或拉伸的狀態下保持性能，這使得這種材料適合用於靈活電子元件，如柔性螢幕、可穿戴設備等。

這項研究報告強調了2D ITO在柔性光電設備中的潛在應用，並且在電容式觸控螢幕方面中表現出色。發現了2D ITO的高透明度和導電性質使其成為替代傳統ITO的材料。這篇論文的研究結果對於推動靈活電子技術的發展具有重要意義。

### (三) 研究方法及步驟

#### A. 黃光微影：

- I. 裁切塑膠基板為 $2\text{cm} \times 3\text{cm}$ ，並用隔熱膠帶固定塑膠基板在玻璃上。
- II. 上光阻，並設定好旋轉塗佈機的參數：初轉（10秒，500rpm），末轉（40秒，3500rpm、4500rpm），開始進行塗佈，讓光阻均勻散佈在塑膠基板上。
- III. 放置於烤箱上，以100度的溫度烘烤1分40秒。
- IV. 於曝光機進行曝光，將所需之光罩設置好並蓋上，這裡選擇光罩圖案的線寬間距為 $15\mu\text{m}$ ，曝光10秒。
- V. 進行顯影，顯影劑為AZ400K，顯影劑調配比例為2（水）：1（顯影劑），顯影所需的時間依環境溫度等參數而定。

#### B. 濺鍍：

將黃光完之結構以濺鍍機進行濺鍍也就是銀沉積的動作，以下為濺

鍍參數：

- I. 靶材:Ag
- II. 工作壓力： $1.5 \times 10^{-3}$  torr
- III. 直流電:40 kW
- IV. 氬氣流量:50 slm
- V. 底盤轉速: 10 rpm
- VI. 濺渡時間:3hr

C. 二次黃光：

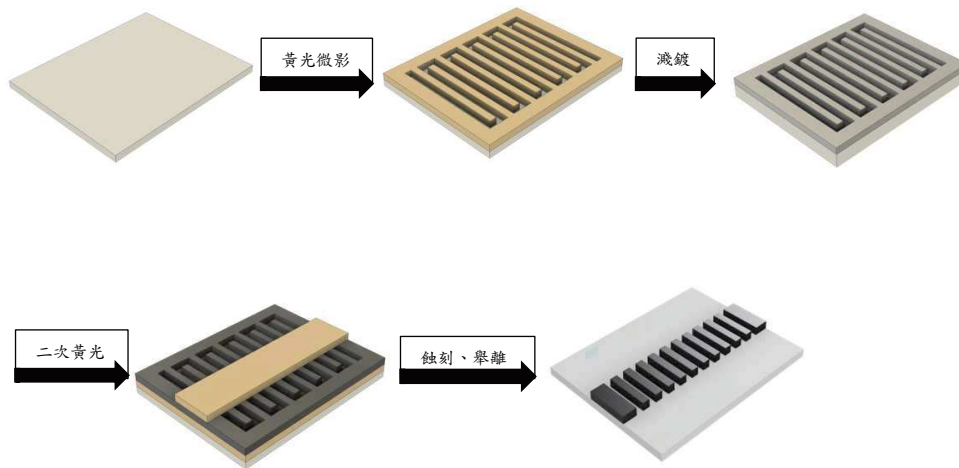
在結構上再上一層光阻，做第二次的黃光微影，保護結構。

D. 蝕刻：

將不要的結構用鋁蝕刻液去除掉，在以水將蝕刻液洗乾淨。

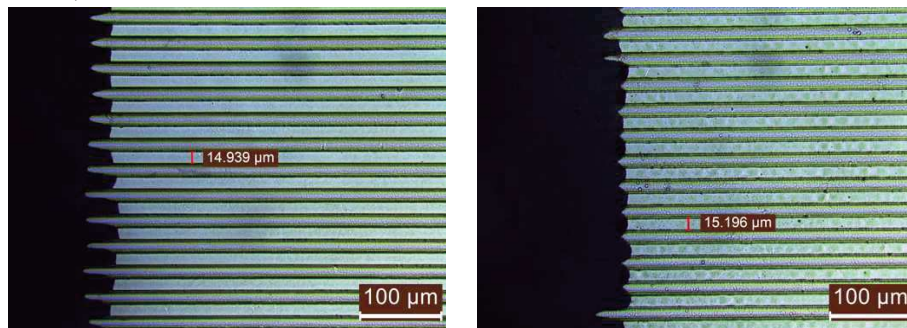
E. 舉離：

將基板以丙酮浸泡約半小時，讓銀下的光阻掏空。舉離完後利用IPA將丙酮清除。



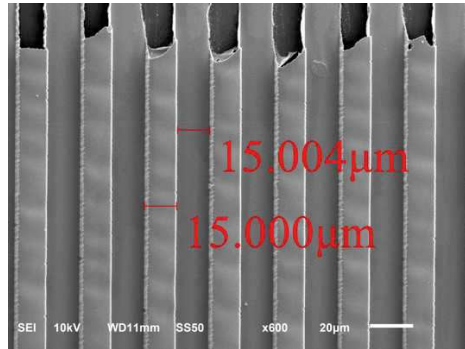
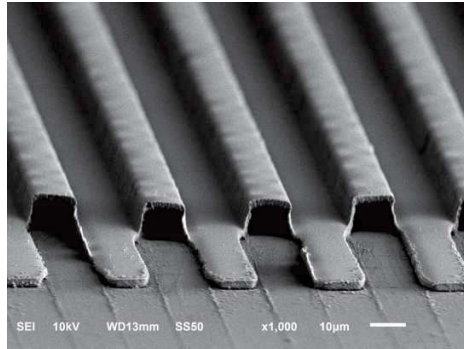
#### (四) 結果與討論

A. OM圖



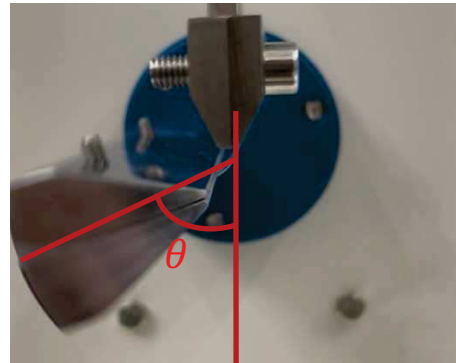
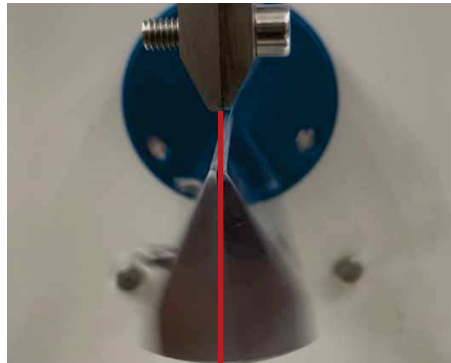
左圖為末速3500rpm的導線，線寬為14.939 $\mu\text{m}$ ，而右圖為末速4500rpm的導線，線寬為15.196 $\mu\text{m}$ 。

B. SEM圖



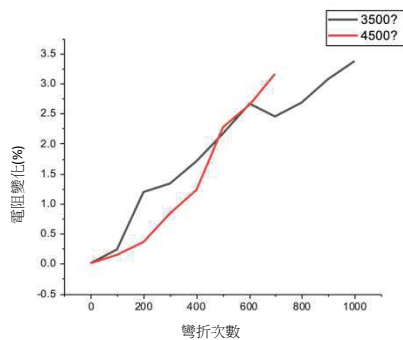
上圖兩張都為SEM圖，都為3500rpm。

### C. 彎折示意圖



上圖為彎折示意圖，也示意出彎折角度的定義。

### D. 數據圖



上圖為測量不同高度的三維導線彎折1000次的數據圖，X軸為測量次數，Y軸為電阻變化，電阻變化的公式為 $\frac{(\text{末電阻}-\text{原電阻})}{\text{原電阻}} \times 100\%$ ，而我們測量以每100次彎折來測量一次電阻，並查看電阻變化，而彎折角度都固定為60度。我們可以發現3500rpm的三維導線電阻變化的大小比4500rpm的變化還要小，而4500rpm的三維導線在彎折700次時就斷裂了，我們猜測可能是因為4500rpm三圍導線的結構較薄，因此在彎折時較容易斷裂。

### (五) 預期結果

目前比較出了不同高度的三維導線何者較好，接下來，因為現在原有的光罩線寬間距都是固定的，因此接下來會針對不同的線寬間距去做研究，比較出何種線寬間距會讓三維導線的效果最好。而已訂制新的光罩，並會用光罩上的新圖案去做研究。

(六) 個人貢獻

本實驗為延續學長的題目，實驗流程為學長研究出來的，但其他數據為本人研究測量而出。

(七) 參考文獻

[1] <https://www.nature.com/articles/s41928-019-0353-8>

# Catalyst-Free Growth and Characterizations of Layered Silicon Phosphide Thin Films

## 無觸媒之層狀磷化矽薄膜合成與其特性研究

黃柏瑋(S10210048)

指導教授：蕭錫鍊

Email: s10210048@thu.edu.tw

### 摘要

二維半導體材料擁有光滑無懸空鍵的介面、有彈性、可調能隙等特性，使其很有希望應用在電子元件上。磷化矽，在塊材和單層時都擁有優秀的載子遷移率，能隙方面塊材時為間接能隙，單層時則變為直接能隙，而其在正交晶系時擁有層狀結構，因此是有潛力的二維半導體材料之一。但目前對於磷化矽的相關研究較多是理論計算方面的，在實驗上之合成與特性研究仍較缺乏、不完整，製備單層、少層的磷化矽也尚未有人透過 CVD 合成，多是由剝離法來取得少層、單層磷化矽。本研究希望透過 CVD 製程，無需傳輸劑、助熔劑等觸媒，直接合成結晶性好、低缺陷密度之層狀磷化矽，作為其在未來應用上的合成方法之一。而針對樣品之分析，我們首先關心樣品之成分與結構，確認磷化矽能夠成功以 CVD 合成。其次是表面形貌，透過觀察其厚度與均勻性等，經由製程參數的調整以提升樣品之品質。最後則是其光性與電性之分析，包含載子遷移率、能隙等。透過本研究探索目前較少人關注的磷化矽，嘗試了新的合成方法並且研究其特性。

### 研究計畫內容

#### (一) 研究動機與研究問題

隨著半導體產業的迅速發展，積體電路（晶片）的發展是推動科技進步重要的一部份，為了提升晶片的效能，縮小電晶體的尺寸是關鍵之一。當電晶體尺寸越小，意味著每個相同大小的晶片上能放入更多電晶體，提升了晶片的運算速度。其中由於微影製程技術的進步，使我們能將電晶體的通道長度縮小，但通道長度的縮小會伴隨短通道效應，使閘極電壓對通道電流的控制能力變差，降低了電晶體的效能。為了對付短通道效應所造成的影響，透過降低閘極電壓，使閘極電壓可以用相對較小的電壓就能打開通道。實際方法先是透過減少閘極氧化層的厚度，使閘極與通道所構成的電容變大，儲存電荷的能力變更好，通道更容易形成。但減少厚度是有極限的，當閘極氧化層厚度薄到一定程度時（約 1 nm），會因穿隧效應產生閘極與通道間的漏電流，使電晶體效能變差。除了減少閘極氧化層厚度，選擇高介電常數的材料作為閘極氧化層也是一種辦法，高的介電常數同樣提升了電容儲存電荷的能力，使通道更容易形成。然而，尋找高介電常數、製程相容性高的材料相對於減少厚度較為困難，所需解決的問題如：材料與基板或電極的介



面整合問題、製程的穩定性等等。除了上述兩種方法之外，電晶體的結構也發生了變化。在 1999 年，電晶體從原本的平面結構轉變成立體，鰭式場效電晶體 (FinFET) 問世。立體的結構增加了閘極對通道的控制方向，使得閘極對電流的控制能力更好，大大降低了漏電流和功耗。除了 FinFET，還有環繞式場效電晶體 (Gate-all-around)，與 FinFET 的概念相同，其使用閘極將通道整個包覆起來，增加閘極的控制能力。

然而，由於二維材料的發現與研究，使電晶體有了新的前進方向。二維材料相比於三維材料，其最大的特色在於平滑無懸空鍵的介面、有彈性 (可彎折) 以及能隙可調性高等。二維材料在層和層之間的鍵結依靠微弱的凡得瓦力，因此在其介面處不會存在懸空鍵，當電子在傳輸時不會被表面的懸空鍵捕獲，而阻礙電子的傳輸。不僅如此，平滑的凡得瓦介面 (vdW interface) 使二維材料無須考慮晶格匹配，是其在異質整合方面的優勢。因此與三維材料相比，二維半導體材料作為電子元件邁進的方向，可以有效提升電子的傳輸速度，並能廣泛應用於異質整合。在二維半導體材料中，目前被廣為研究的是過渡金屬二硫族化物 (Transition metal dichalcogenide, TMDs)，其中二硫化鉬 ( $\text{MoS}_2$ ) 擁有高穩定性及不錯的載子遷移率等特性而備受矚目，但其在相容性方面仍有挑戰，硫化物對於矽半導體製程來說可能造成污染，會影響裝置的性能。除了 TMDs，黑磷 (Black phosphorus, BP) 也因其優秀的載子遷移率、適當的直接能隙與各向異性的結構等特性而獲得關注，不過黑磷在大氣中會快速降解 (氧化)，使其在的應用上有所限制。而本研究的主角：磷化矽 (Silicon phosphide, SiP)，晶格結構在正交晶系 (Orthorhombic) 時擁有層狀的結構 (因此也會以  $\alpha\text{-SiP}$  表示)，是二維半導體材料的候選者之一。磷化矽與黑磷一樣擁有各向異性的結構和優秀的載子遷移率，且其穩定性比黑磷更好，沒有快速降解的問題。因此，磷化矽作為有潛力應用在電子元件上的二維半導體材料，我們對於合成層狀磷化矽 (Layered SiP) 感興趣。

到目前為止，製備磷化矽的方法多依靠剝離法，剝離法是一種直接且容易取得高品質之二維材料的方法，適合作為對二維材料初步的特性研究。但其限制在於無法大面積合成，且製備過程的可控性低，很難控制樣品的層數與尺寸。不僅如此，取得樣品後需經轉移，而轉移的過程為整個製程增加了不少風險。另外也有少數以共蒸鍍法製備磷化矽，共蒸鍍雖然沒有轉移的問題，可控性也優於剝離法，但若要在大面積的晶圓上合成薄膜也較不容易控制其均勻性。而在化學氣相成長方法中，目前僅知道 Zhuoqun Wen 等人曾利用化學氣相傳輸 (Chemical vapor transport, CVT) 的方法合成磷化矽，以固態的磷與矽之粉末作為前驅物，以碘作為傳輸劑幫助磷化矽的合成。而在本研究中，我們選擇以化學氣相沈積法 (Chemical vapor deposition, CVD) 來製備樣品。CVD 是合成薄膜常使用的製程方法，其擁有高可控性並能合成高品質、大面積的薄膜，其對於研究二維材料的應用十分重要，因為討論材料之應用時，高品質和大面積是首要條件。我們希望藉由 CVD 合成出結晶性好、低缺陷密度的磷化矽，以氣態的矽甲烷 ( $\text{SiH}_4$ )、磷化氫 ( $\text{PH}_3$ ) 和固態之紅磷粉末作為原料，無需傳輸劑、助熔劑等觸媒，直接合

成層狀磷化矽，降低樣品殘留雜質的風險，並且無須經過轉移，能夠直接成長於矽、二氧化矽/矽、石英玻璃基板（Si、SiO<sub>2</sub>/Si、Quartz），作為未來磷化矽在應用上的合成方法之一。

## （二）文獻回顧與探討

### 1. 二維半導體材料的背景：

首先回顧二維半導體材料的發展背景。自從石墨烯的發現後，不同的二維材料相繼出現。而研究發現石墨烯具有極高的載子遷移率（ $\sim 10000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ）、高機械強度與優異的熱傳導等特性，使其在未來應用有很大的希望。但石墨烯也有其限制，其在能帶結構上表現出半金屬的特性（零能隙），這限制了石墨烯的應用。例如：無法取代矽作為電晶體的通道，沒有能隙使其無法關閉通道。然而雖然有研究發現能夠通過外加電場調整石墨烯之能隙，使雙層石墨烯達到 0.25 eV 的能隙[1]，但這樣的效果對於未來取代矽的目標而言還是遠遠不足。而在後來發現的二維材料中，TMDs 作為二維半導體材料率先受到矚目，其中單層的 MoS<sub>2</sub> 擁有 1.8 eV 的能隙，雖然彌補了石墨烯零能隙的限制，但載子遷移率（ $\sim 200 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ）遠遠不及石墨烯[2]。在 2011 年，由 B. Radisavljevic 等人成功製作出以單層 MoS<sub>2</sub> 作為通道、二氧化鈣（HfO<sub>2</sub>）為閘極氧化層的場效電晶體[2]，使得二維半導體材料受到更多關注。而除了 TMDs，近年來黑磷也迅速崛起，因其優秀的載子遷移率（ $\sim 1000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ）[3]、約 2 eV 的能隙以及低對稱與各向異性之結構等特性而受到許多關注。其中，2014 年 Likai Li 等人首次製作出以少層黑磷為通道之場效電晶體[3]。然而黑磷的不穩定性是其最大的挑戰，目前雖有研究表示可以藉由封裝技術，像是利用二氧化矽（SiO<sub>2</sub>）或氧化鋁（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）等材料包覆黑磷，能夠減緩黑磷氧化的速度[4]，但這並非長久的好選擇同時也增加了黑磷在應用上製程的複雜性。

透過這些文獻簡述了二維半導體材料的背景與發展，並引出了為何研究新的二維半導體材料是重要的，因為沒有最完美的材料，所有材料皆有其特色與相對應的限制，因此希望藉由本研究探索目前較少人關注的磷化矽。

### 2. 磷化矽的特性與潛在應用：

在此藉文獻回顧過去理論計算及實驗測量所得磷化矽之特性，顯示磷化矽的潛力與重要性，最後引出這些研究方法對我的啟發。到目前為止，磷化矽在電性、能隙等特性研究絕大部分是透過理論計算，目前僅有 Chunlong Li 等人在 2017 年時，透過實驗測量塊材層狀磷化矽之特性有較完整的研究[5]。在該研究中，塊材層狀磷化矽透過晶種通量成長法（Seeded flux growth）合成，利用 X 光繞射儀（X-ray diffractometer, XRD）和 X 光光電子能譜儀（X-ray photoelectron spectrometer, XPS）確認磷化矽的結構和化學組成，並透過拉曼散射光譜（Raman spectrum）進一步證明樣品中磷化矽的存在。掃描式電子顯微鏡（Scanning electron microscope, SEM）與能量色散光譜（Energy dispersive spectroscopy, EDS）提供樣

品之表面形貌與元素質量比。由紫外-可見光漫反射 (UV-visible diffuse reflectance) 分析磷化矽的能隙，並通過霍爾效應 (Hall effect) 之量測可以計算出載子濃度和遷移率。示差掃描熱量分析和熱重分析則顯示磷化矽的熱穩定性。

結果指出塊材層狀磷化矽為 P 型半導體，其擁有優秀的載子遷移率 ( $2034 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )、 $1.7 \text{ eV}$  之能隙以及好的熱穩定性 ( $1045 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 等特性。在此篇文獻中，對於塊材層狀磷化矽提供了相當完整的研究，較可惜的是並未研究單層、少層磷化矽之特性，而這部分的不足正是本研究能夠努力的方向。此外，本研究所使用的合成方法為 CVD，合成機制有別於該文獻中的晶種通量成長法，因此可以藉本研究觀察不同的合成方法對於磷化矽特性的影響。

圖 1(a)-(e) 與表 1 為該文獻中之部分結果，受該文獻的分析方法啟發，我們在樣品製備完成後，會先透過拉曼散射光譜與 XRD 確認是否成功合成出磷化矽。再利用 SEM 確認樣品之形貌、均勻度與厚度等，根據結果調整實驗參數最佳化我們的樣品，並嘗試合成出少層、單層磷化矽，最後對其進行光性與電性之分析。

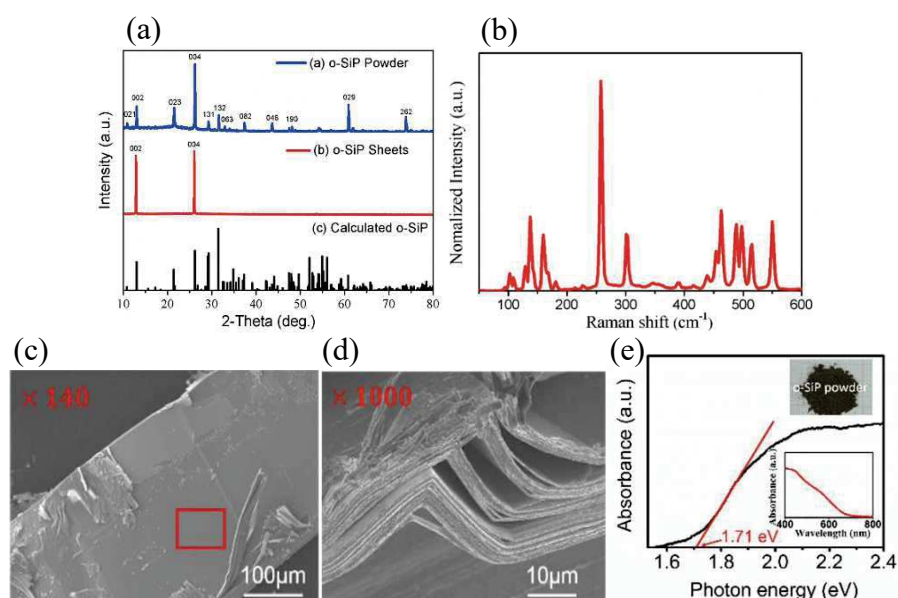


圖 1. 文獻[5]中塊材層狀磷化矽 (Bulk o-SiP) 之部分研究結果。(a). XRD  $2\theta$  scan。(b). Raman spectrum。(c)和(d). SEM image。(e). UV-Vis diffuse reflectance spectrum。圖源自 [5]。

表 1. 文獻[5]中塊材層狀磷化矽 (Bulk o-SiP) 之霍爾效應測量結果。數據表源自[5]。

Test condition		Result	
I (nA)	10	Nb (cm <sup>-3</sup> )	1.214E+10
B (T)	0.55	u (cm <sup>2</sup> ·V <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )	2.034E+03
Thickness (μm)	320.00	Rho (Ω·cm)	2.527E+05
Delay Time (s)	0.100	RH (cm <sup>3</sup> ·C <sup>-1</sup> )	5.141E+08
Measure Time (h)	0.100	RHA (cm <sup>3</sup> ·C <sup>-1</sup> )	4.116E+08
T(K)	300	RHB (cm <sup>3</sup> ·C <sup>-1</sup> )	6.166E+08

在理論計算部分，2019 年，Huabing Shu 根據第一原理計算 (First-principle calculations)，透過密度泛函理論 (Density functional theory, DFT) 與多體理論 (Many body theory) 的  $G_0W_0$  method 計算單層磷化矽的電子結構[6]。圖 2(a).為磷化矽之晶體結構。圖 2(b).則標示了從頂部 (Top views) 與側邊 (Side views) 所看到之磷化矽晶體結構。而圖 2(c).與(d).為分別透過 DFT 計算和  $G_0W_0$  method 計算單層磷化矽之能帶結構，DFT 是以電子密度的概念去計算系統的能帶結構，這種方法簡化了計算的困難度同時提供提供合理的計算結果。而  $G_0W_0$  method 相較於 DFT 更複雜，他考慮了多體波函數，以多體擾動理論計算因此計算成本較高，但優點是對於計算電子間相關作用與能隙的問題較為精準。表 2. 則是計算所得之載子遷移率，其中的 x,y 方向，如圖 2.(b)所示。該文獻之研究結果顯示，磷化矽僅在單層時擁有直接能隙 1.894 eV，兩層以上時會從直接能隙變為間接能隙，且能隙隨著層數增加而減少。值得注意的是，以  $G_0W_0$  method 計算所得的能隙高達 2.880 eV，與 DFT 計算出的能隙有蠻大落差，是未來我們以實驗測量能隙時可以多注意的部分。此外，在單層磷化矽中，其 y 方向電洞也擁有相當高的載子遷移率 (2860 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>)。這些特性顯示了磷化矽在未來有潛力應用在電子元件上。

表 2. 文獻[6]中，單層磷化矽載子遷移率之計算結果。數據源自[6]。

Carrier type	Mobility (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	
	x	y
Electron	253	223
Hole	2860	238

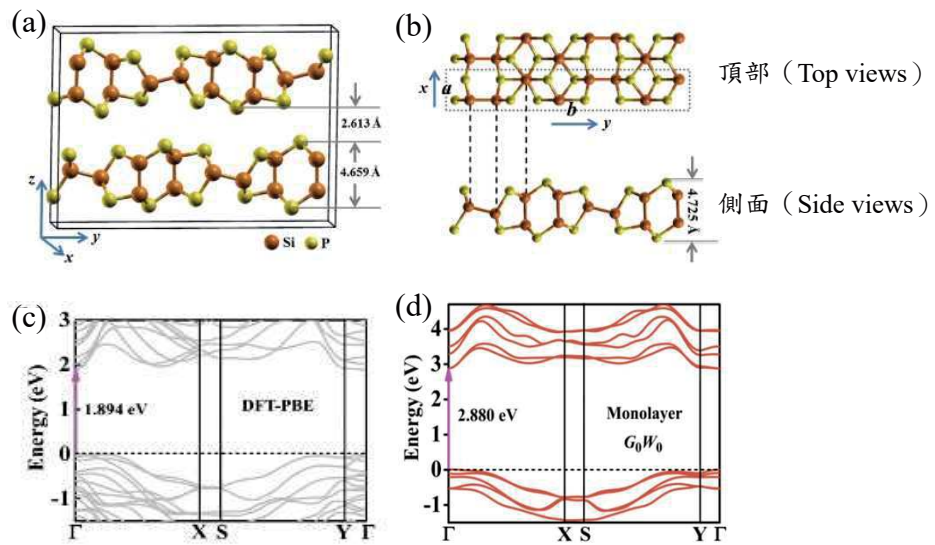


圖 2. (a). 磷化矽之晶體結構。(b). 從頂部與側邊觀察磷化矽之結構。(c). 根據 DFT-PBE 計算單層磷化矽之能帶結構。(d). 根據  $G_0W_0$  method 計算單層磷化矽之能帶結構。圖源自於[6]。

### 3. 目前磷化矽的製備方法與 CVD 的重要性：

以文獻討論過去曾製備磷化矽的方法，並說明 CVD 製程之重要性。目前多數的少層磷化矽由剝離法獲得，其中如 2020 年時，Hailin Shen 等人先將塊材磷化矽磨成小顆粒，並將這些細小顆粒溶於有機溶劑 N-Methyl pyrrolidone (NMP) 之中，以高功率超音波震盪 2 小時，再經離心、清洗等步驟去除有機溶劑和雜質，最後在真空烤箱中烘乾獲得少層磷化矽[7]。而使用剝離法的限制在於其可控性低，無法控制樣品的厚度及大小，且無法製備大面積之樣品。此外，經由剝離法獲取之樣品須經轉移，將樣品移至基板上，這增加了樣品受影響的風險。

除了剝離法外，在 2021 年 S. Geikopf 等人使用共蒸鍍法製備磷化矽[8]。先於矽基板上以電子束蒸鍍鍍上一層二氧化矽薄膜，接著以共蒸鍍的方式沈積矽磷薄膜，之後再覆蓋一層二氧化矽薄膜於上方。最後經退火使矽磷薄膜結晶形成磷化矽。使用蒸鍍法相較於直接合成磷化矽薄膜步驟較多，使製程過程較為複雜。此外，文獻中提到矽磷薄膜在退火過程中，可能會因高溫使磷原子發生擴散、脫附等作用，因此才需要在上下表面積較大的兩面以二氧化矽包覆，目的在於防止磷原子擴散到基板或揮發至環境。從這方面來看，相較於直接合成磷化矽，蒸鍍法在製備過程中會造成材料之揮發使其對於材料的利用率可能較差。最後，圖 3. 為文獻中樣品透過能量濾波掃描穿透式電子顯微鏡 (Energy-Filtered Scanning Transmission Electron Microscopy, EFSTEM) 所拍攝的圖，圖中黑色區域為  $\text{SiO}_2$ ，亮色區域為 SiP，灰色部分為 Si。從該結果可以發現其矽磷薄膜經退火後，僅上半部的區域成功形成磷化矽，而非均勻的形成在整個矽磷薄膜中，顯示了蒸鍍法在均勻性上問題，而這一點是有機會在直接合成磷化矽的方法中被解決的。

最後是 2020 年由 Zhuoqun Wen 等人透過 CVT 合成磷化矽[9]。該研究以固態的矽與紅磷粉作為原料，放置在 1100 °C 的高溫區。在原料之前的區域維持約 100 °C，以氣態碘作為傳輸劑，幫助磷化矽進行合成。最後磷化矽沈積在原料之後的基板放置區，該區溫度約 800 °C，以促進磷化矽之合成。而製程條件為壓力 200 Torr、製程時間推估至少 8 小時 (Overnight)。然而，使用 CVT 方法合成磷化矽的過程中，仍須碘作為傳輸劑參與反應幫助磷化矽之合成，這多少可能會有傳輸劑之殘留對樣品造成污染。

而 CVD，擁有大面積、可控制層數、成長速度快、高品質等優點，對於本研究之目的而言是最佳的選擇。不過，由於複雜的生長機制以及多種影響合成的因素需考量，以 CVD 合成單層、少層磷化矽是一項具有挑戰性的研究。

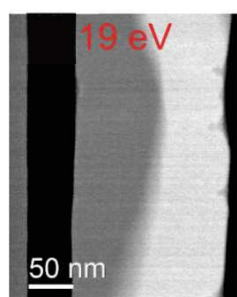


圖 3. EFSTEM image。圖源自 [8]。

### (三) 研究方法及步驟

本研究參考了先前馮鈞皓學長之實驗結果，先前鈞皓學長嘗試以全氣態的  $\text{SiH}_4$  以及  $\text{PH}_3$  作為原料合成磷化矽，但結果並不明朗。因此在本研究中我們能夠以此為借鏡尋找其他適合的合成條件。

#### 1. 樣品製備：

以 CVD 製程方法，氣態之  $\text{SiH}_4$ 、 $\text{PH}_3$  和固態紅磷粉末為原料 (前驅物)，氬氣 (Ar) 作為載氣以及作為安全考量稀釋劇毒之  $\text{PH}_3$ 。Si、 $\text{SiO}_2/\text{Si}$ 、Quartz 三種不同基板，來製備層狀磷化矽。實驗裝置如圖 4。實驗之變量如：

- i. 原料多寡以流量 ( $\text{SiH}_4$ 、 $\text{PH}_3$ ) 和重量 (紅磷粉末) 控制。
- ii. 製程壓力 10 Torr ~ 大氣壓力。(透過手動閥進行調壓)
- iii. 製程溫度：第二區 750 ~ 950 °C、第三區 750 ~ 950 °C。
- iv. 基板放置位置。
- v. 製成時間之長短。
- vi. 載氣流量之影響。

實驗的首要目標需先尋找能夠成功合成磷化矽之參數，再根據分析結果，對上述變量進行調整，以優化樣品。詳細實驗步驟如圖 5。

## 2. 特性分析：

首先由拉曼散射光譜確認磷化矽的存在，並由 XRD 提供我們磷化矽之結構。接著透過 SEM 觀察樣品之表面形貌、均勻度以及厚度等。最後測量霍爾效應以分析載子濃度與遷移率。能隙則可以透過光致發光（Photoluminescence, PL）和 UV-Vis 等方法分析。

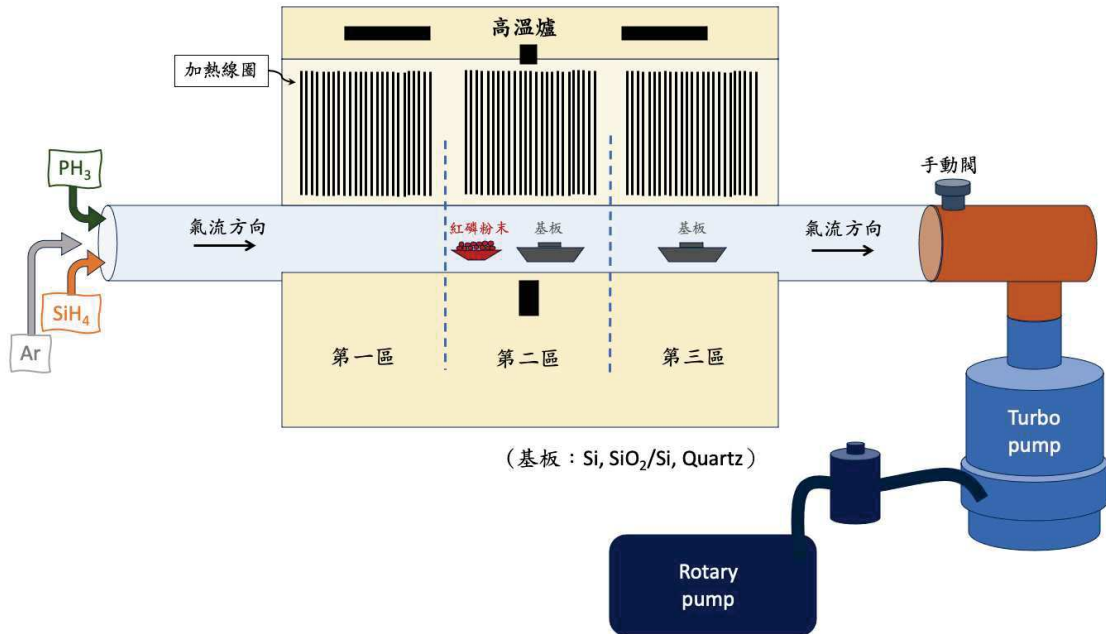


圖 4. 實驗裝置示意圖。

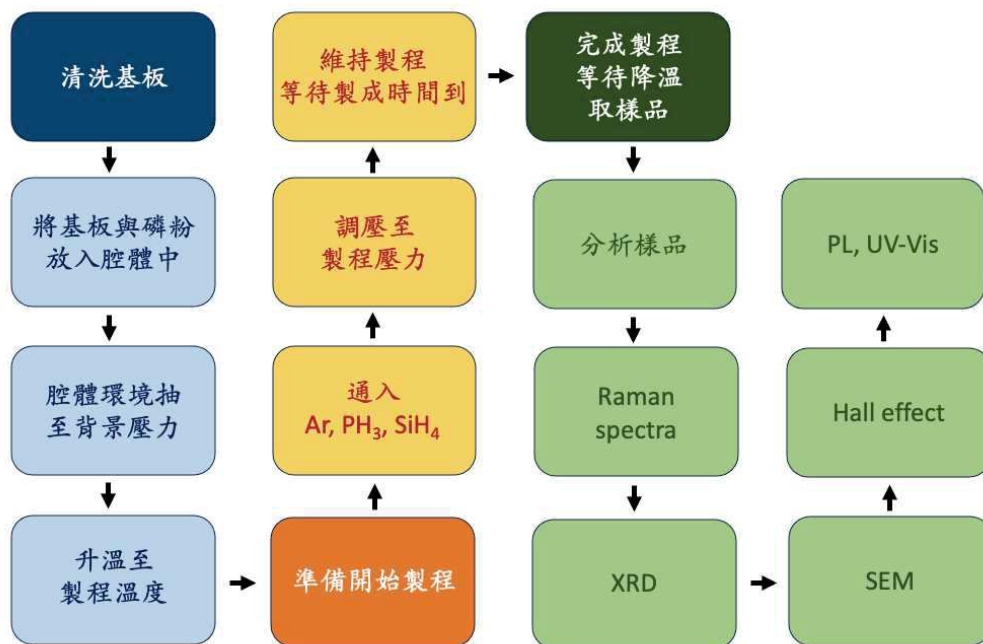


圖 5. 實驗步驟流程圖。

#### (四) 預期結果

本研究預期使用 CVD 可以合成出結晶性好、低缺陷密度之層狀磷化矽，且透過調整製成條件便能控制樣品之層數和尺寸，並能均勻地合成於大面積之晶圓上。相較於其他方法，更適合作為磷化矽在未來應用上之合成方法。

而前面提到研究方法參考了學長先前的實驗結果，該實驗結果發現以全氣體之原料合成出的樣品，絕大部分都是矽，在拉曼散射光譜與 XRD 中幾乎沒有發現磷或磷化矽的訊號，因此在本研究中，加入了紅磷粉末希望改善此問題。預期可能面臨的問題：

- 成功改善，在樣品中可以找到磷或磷化矽之存在：

若是成功發現磷化矽的訊號，那麼將會先測試  $\text{PH}_3$  對於樣品的影響。因為就之前的研究結果，不論怎麼增加  $\text{PH}_3$  的量，還是很難發現磷、磷化矽的訊號，因此認為或許  $\text{PH}_3$  與  $\text{SiH}_4$  的組合不會反應或是反應效果非常差幾乎不反應。為此將原料  $\text{PH}_3$  移除，留下  $\text{SiH}_4$  與紅磷粉進行實驗，並比較有  $\text{PH}_3$  和沒有  $\text{PH}_3$  對於樣品之影響，倘若對於樣品無影響或非常少，那麼將考慮未來不需再使用  $\text{PH}_3$  作為原料。

- 仍無發現磷化矽的存在：

若使用磷粉後，嘗試了各種製程參數也無法合成出磷化矽，那麼可能必須再尋找替代的材料，或是尋找能夠促進磷與矽合成磷化矽之物質，例如文獻[9]中的碘。

然而除了製程方面的問題，分析上也有所考量，因為必須依靠分析才能去探討實驗下一步的前進方向。關於分析上預期可能的結果有：

- 成功合成出磷化矽，分析上觀察不到：

由於厚度很薄、量很少，導致分析拉曼光譜時，很難觀察到其訊號，而誤認為沒有磷化矽之樣品。為避免在這種情況，必須確保自己足夠細心且足夠耐心，盡可能排除分析時之人為誤判。第二是拉長樣品的製程時間，製備厚一點、量多一點的樣品，幫助自己在後續分析的工作較順利。

- 成功合成出磷化矽，分析也能觀察到：

接下來就要回到實驗方面，調整製程條件，觀察不同參數對於樣品之影響，找到能合成出高品質、可重複的樣品參數。最後再進行光性與電性之分析，量測樣品之載子遷移率與能隙等等。

最後是關於單層、少層磷化矽之製備，若成功合成出均勻、高品質的層狀磷化矽薄膜，下一步是合成少層、甚至是單層的磷化矽。為此最直觀的想法是將製程時間縮短，讓磷化矽不要長太多層，但這可能會面臨到均勻性的問題，且想合成少層或單層並不容易，因此需要調整的參數應該不單純只有時間的考量，還需要大量時間與耐心嘗試各種條件，以找到最適合少層、單層磷化矽的合成條件。



## (五) 參考文獻

- [1] Y. B. Zhang, T. T. Tang, C. Girit, Z. Hao, M. C. Martin, A. Zettl, M. F. Crommie, Y. R. Shen, and F. Wang. Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene. *Nature* 459 (7248), 820 (2009).
- [2] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, and A. Kis. Single-layer MoS<sub>2</sub> transistors. *Nat Nanotechnol* 6 (3), 147 (2011).
- [3] L. K. Li, Y. J. Yu, G. J. Ye, Q. Q. Ge, X. D. Ou, H. Wu, D. L. Feng, X. H. Chen, and Y. B. Zhang. Black phosphorus field-effect transistors. *Nat Nanotechnol* 9 (5), 372 (2014).
- [4] X. X. Ge, Z. H. Xia, and S. J. Guo. Recent Advances on Black Phosphorus for Biomedicine and Biosensing. *Adv Funct Mater* 29 (29) (2019).
- [5] C. L. Li, S. P. Wang, X. X. Zhang, N. Jia, T. T. Yu, M. Zhu, D. Liu, and X. T. Tao. Controllable seeded flux growth and optoelectronic properties of bulk o-SiP crystals. *Crystengcomm* 19 (46), 6986 (2017).
- [6] H. B. Shu. Electronic, transport, and optical properties of atomically thin silicon phosphide: first-principles calculations. *Mater Res Express* 6 (2) (2019).
- [7] H. L. Shen, Y. Huang, R. H. Hao, Y. K. Chang, Z. T. Ma, B. K. Guo, P. Wang, H. S. Yang, J. P. Cheng, Q. Q. Li, H. T. Wang, Z. Y. Liu, and A. M. Nie. Mechanical Robustness Two-Dimensional Silicon Phosphide Flake Anodes for Lithium Ion Batteries. *Acs Sustain Chem Eng* 8 (47), 17597 (2020).
- [8] S. Geiskopf, A. Valdenaire, M. Stoffel, X. Devaux, E. André, C. Carteret, A. Bouché, M. Vergnat, and H. Rinnert. Thin Films of SiP Lamellar Alloys: A First Step toward 2D SiP. *J Phys Chem C* 125 (5), 3235 (2021).
- [9] Wen, Z., Wang, Y., Chen, Z. et al. Chemical Vapor Growth of Silicon Phosphide Nanostructures. *MRS Advances* 5, 1653–1660 (2020).

# 利用電子束製作閃耀光柵

朱芷彤(S10210049) \*

黃家逸

\*Email:S10210049@thu.edu.tw

## 摘要

光柵的基本原理是光的衍射或反射，通過光柵時，不同波長的光會以不同的角度彎曲或反射，使得光被分解成其光譜成分，傳統的光柵製作方法通常受到製程複雜性和成本的限制，而實驗希望利用先進的電子束技術，實現了高度精確和可控的閃耀光柵製作。

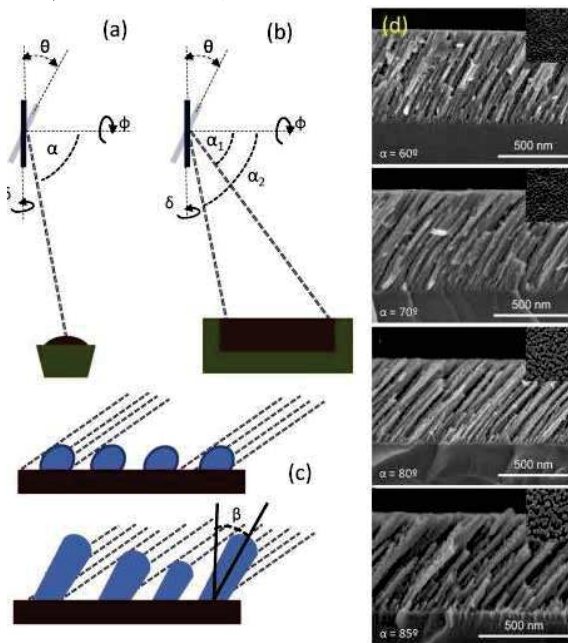
## 研究計畫內容

### (一) 研究動機與研究問題

在當今光學科技的發展中，高分辨率的光柵和微結構的製造具有重要的應用價值。傳統的微細製造技術雖然取得了一定的成就，但在某些方面仍然存在限制，例如製程複雜性、精確度受限以及對不同光學性能的調整困難等。因此，本實驗的研究動機在於探索一種新型的製程技術，利用電子束的方式實現結構傾斜，以更靈活、高效地製造高分辨率的光學元件。

研究問題的核心在於如何製作出薄結構，並使用SEM電子束照射下使結構傾斜

### (二) 文獻回顧與探討



典型薄膜微觀結構的製程和 SEM 圖像：

(a 和 b) 分別定義來自準時源和大面積源的沉積角度

(c) 沉積初始和後續階段的陰影效應以及奈米柱傾斜角度控制機制的示意圖

(d)以60°(頂部)至85°(底部)的天頂角電子束沉積的一系列TiO<sub>2</sub>薄膜的橫截面和法向(插圖)SEM顯微照片。注意改變沉積角度時奈米柱傾斜角度的變化[1]

### (三) 研究方法及步驟

實驗步驟:

#### 1. 黃光顯影

- (1)固定好塑膠基板後上光阻(旋鋪機初轉10秒:500rpm、末轉40秒:5000rpm),注意塑膠基板須以隔熱膠帶黏貼在玻璃上
- (2)放置於烤箱上,以100度烘烤1分40秒
- (3)使基板放置在曝光機下方,曝光15秒
- (4)調製顯影劑:AZ400K 20cc加上水40cc
- (5)進行顯影10~15秒
- (6)顯影結束後以噴氣槍吹乾

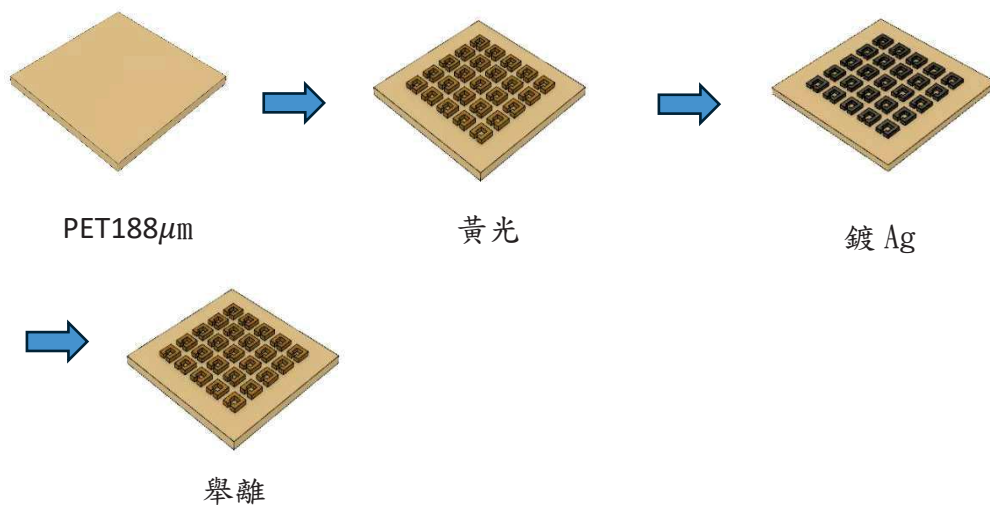
#### 2. 濺鍍 電極和介電層 銀

- (1)將濺鍍機破真空
- (2)放入樣品,進行粗抽、細抽
- (3)濺鍍個別電極和介電層的材料
- (4)在工作壓力 $1.5 \times 10^{-3}$ 進行,濺鍍瓦數: 20kW 流量: 50slm 轉速: 10rpm
- (5)分別濺鍍10、20、30分鐘的樣品,濺鍍完成取出樣品

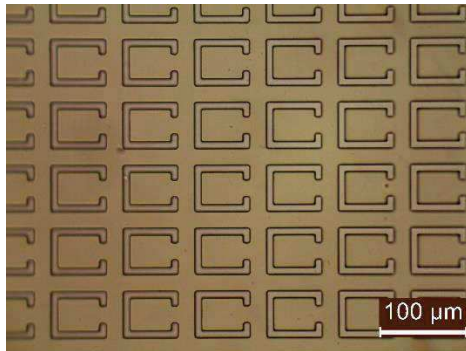
#### 3. 舉離

- (1)將樣品放置培養皿中
- (2)將丙酮倒入培養皿中
- (3). 蓋上蓋子,等待1小時左右
- (4)最後用丙酮把結構旁邊的濺鍍材料清洗掉
- (5)將樣品利用水作最後清潔,噴槍吹乾即可完成

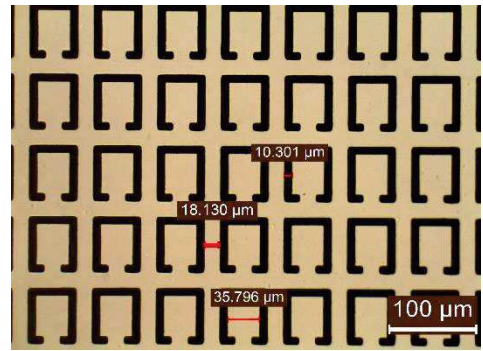
製成圖



#### (四) 實驗現有結果

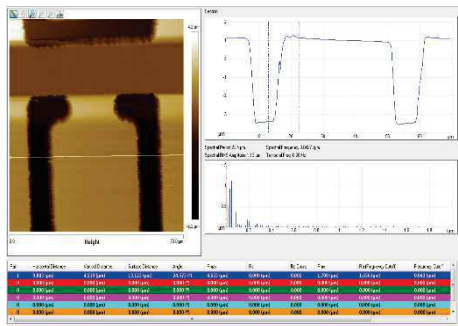


黃光OM圖(一)

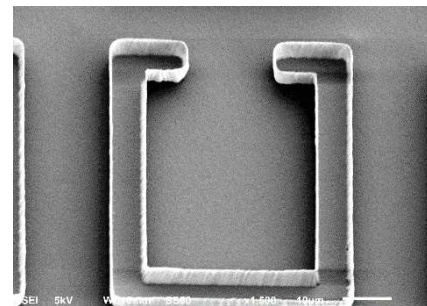


舉離後OM圖(二)

上圖為大尺度和小尺度的OM圖，是使用線寬和間距都為20μm的光罩製作出來



AFM圖(三)



SEM圖(四)

透過經過多次研究AFM探針的振動來傾斜結構的方法，我們發現無法實現單一結構的傾斜，後來目前正嘗試澱鍍銀10、20、30分鐘製作出薄結構，用SEM電子束讓結構傾斜，以利後續應用。

#### (五) 個人貢獻主要項目及比重

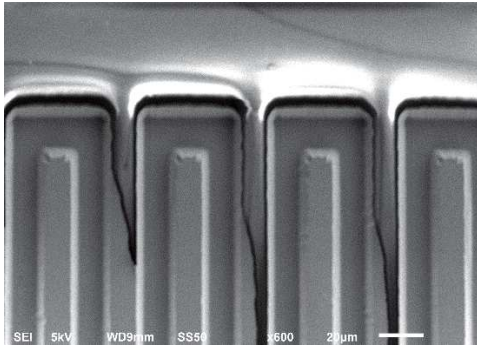
在本實驗中，經過與老師、學長、學姊的不斷討論，接著不斷黃光顯影的製作過程下，成功找出實驗步驟最佳參數設定，及使用AFM和SEM量測。

#### (六) 預期結果

能透過電子束來製作出閃耀光柵，以利後續應用。

#### (七) 結論

經由現在的實驗，決定改用長條的線條光罩來製造結構、玻璃基板(圖五)，目前還在找尋新的參數，並去周圍的邊，來嘗試看看，或是使用外力的方式來使結構傾斜。



圖(五)試作長條的SEM

(八) 參考文獻

- [1] <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642515000705>
- [2] <https://www.nature.com/articles/s41586-023-06201-6>
- [3] <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897222002146>

# IBM 量子電腦上的量子穿隧效應的模擬

作者 1 蔡東鴻 S10210050

指導老師:黃靜瑜

Email:s10210050@thu.edu.tw

## 摘要

近年來，IBM 的量子電腦平台成為探索和模擬量子力學現象的理想工具之一。其中，量子隧道效應作為一項著名的量子現象，不論是對半導體物理學、超導體物理學等其它領域都是非常重要的。本次研究目標是要能夠利用 IBMQ 的量子位元和量子閘操作，模擬了不同條件下的量子穿隧效應現象。透過設計量子電路，模擬具有特定勢壘結構的系統，觀察量子穿隧效應在不同條件下的行為。

### (一)研究動機與研究問題:

本次研究動機是希望透過對量子穿隧這一現象的深入研究來加深對基礎物理學的理解。量子穿隧是量子力學下微觀世界中粒子行為的非經典特徵，研究它有助於理解量子力學的奇異性，以及對於波函數的計算擁有較高層次的瞭解，例如:解薛丁格方程、空間波函數與動量波函數的關係等等。

還有本次研究是利用了 IBM 量子電腦的量子位元和量子閘操作，所以在研究過程中也可以熟悉 IBMQ 的量子閘操作並且觀察其與人工計算之理論的不同。

本次實驗預期能夠用 IBM 量子電腦和經典電腦研究雙阱勢中粒子的時間演化。回顧了數值模擬和量子電腦實現的方法，比較不同方法所得到的結果方法並討論它們的差異和誤差來源。

### (二)文獻回顧與探討

在 1901 年普朗克提出了那篇《標準光譜之能量分布定律》[1]後量子正式的走上了歷史的舞台，1924 年德布羅意提出了電子具有波動性的想法並由薛丁格於 1926 年以波動力學推導出波函數[2]從理論的角度解釋了波爾的氫原子模型，同意時期海森堡則以矩陣力學的形式給出了等價的解釋，進而在 1927 年提出了海森堡測不準原理，在同年波爾與海森堡將這些重要的研究發現做總結，一同發表哥本哈根詮釋，雖然量子物理中的機率與不確定性仍然飽受質疑但這基本上也就是現在最為被認同的解釋，在 20 世紀中葉，物理學家發現了一些無法用傳統物理學解釋的現象，如  $\alpha$  衰變[3]。喬治·伽莫夫等人首次提出了量子隧道的概念，解釋了這些現象，在 2012 Sornborger, A.T. 提出的 "Quantum Simulation of Tunneling in Small Systems" [4]優化了量子電腦的架構，以及 IBM 在 2016 年的 IBM Quantum Experience[5]讓我們能夠使用 IBM Quantum Platform 平台去操作量子閘觀察其結果，結合 2013 年 feng, j. et al.

"experimental simulation of quantum tunneling in small systems" [6]的結果觀察到穿過勢壘的量子隧道效應以及勢阱中狀態的振盪，證明了即使在小型量子電腦的能力範圍內觀察和研究深刻物理現象的可能性，我們就能夠在 IBM

Quantum Platform 實現 Simulation of quantum tunnelling on the IBM quantum computers[7]的結果。

(三)研究方法及步驟:

對 $\psi(p_j)$ 的傅立葉轉換後加入時間之部分，那就必須先證明傅立葉轉換的部分，我們可以想像粒子在一個半徑為R的圓形空間內，那代表波函數必須是一個週期波所以 $\psi(x) = \psi(x + 2\pi)$ 我們將波函數 $\psi(x)$ 設為 $\sum_n A_n \cos(\frac{nx}{R}) +$

$\sum_n B_n \sin(\frac{nx}{R})$ 的 Fourier series，然後因為尤拉公式 $e^{ix} = \cos(x) + i\sin(x)$ 所以

我們可以將 Fourier series 寫成 $\sum_{n=-\infty}^{\infty} \psi_n e^{\frac{inx}{R}}$ 我們可以再將 $\frac{n}{R}$ 設為k進一步的

將 $e^{\frac{inx}{R}}$ 寫成 $e^{ikx}$ 此處的k被視為 wavenumber，那接我們將動量的算符作用在 $e^{ikx}$

寫成 $P e^{ikx} = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} e^{ikx}$ 計算後我們會得到結果 $P e^{ikx} = \hbar k e^{ikx}$ ，當我們將動量的算

符作用在 Fourier mode 時我們會得到常數 $\hbar k$ ，此處的 $\hbar k$ 為動量算符的特徵質， $e^{ikx}$ 為本徵函數此處我們可以看到傅立葉波是動量算符的本徵函數，因此每一個都描述了一種具有確定動量的狀態。

也就是說若我去量測粒子的動量時 $p$ 可以寫成 $p = \hbar \frac{n}{R}$ 量測到各個動量的機率為 $|\psi_n|^2$ 。

傅立葉波 $e^{ikx}$ 為形成 $\psi(x)$ 的基礎，意味著我們可以將任何波函數展開為它們的

疊加，也就是將 $\psi(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \psi_n e^{ikx}$ 兩邊同乘上 $e^{\frac{imx}{R}}$ 就可以寫成

$e^{\frac{imx}{R}} \psi(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \psi_n e^{\frac{i(n-m)x}{R}}$ 再對兩邊做 $\int_{-\pi R}^{\pi R} dx$ 的積分我們可以得到

$\int_{-\pi R}^{\pi R} dx e^{\frac{imx}{R}} \psi(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \psi_n \int_{-\pi R}^{\pi R} dx e^{\frac{i(n-m)x}{R}}$ 後方的 $\int_{-\pi R}^{\pi R} dx e^{\frac{i(n-m)x}{R}}$ 會等於

$\int_{-\pi R}^{\pi R} dx \sigma(n-m)$ 那此時 $\sum_{n=-\infty}^{\infty} \psi_n$ 的n要等於m其餘的都是零，所以此時的積分

就可以寫成 $\int_{-\pi R}^{\pi R} dx e^{\frac{imx}{R}} \psi(x) = \psi_m \int_{-\pi R}^{\pi R} dx$ 經過計算後我們能得到

$$\psi_m = \frac{1}{2\pi R} \int_{-\pi R}^{\pi R} dx e^{\frac{imx}{R}} \psi(x)$$

這算式告訴我們能通過此積分將變數為 $x$ 得函數變換成m的函數變換，我們現在把結果推廣到無限的 $x$ 軸。

首先我們將知道動量可以寫成 $p = \frac{\hbar n}{R}$ ，每隔一個動量相隔一個整數倍，我們需

要稍微改變一下我們的係數，將  $\Psi_k$  改為  $\frac{1}{\sqrt{2\pi R}} \hat{\psi}(k)$  如以下算式

$$\psi(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi R}} \hat{\psi}(k) e^{ikx} \quad \hat{\psi}(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\pi R}^{\pi R} dx e^{ikx} \psi(x)$$

我們能夠將  $\frac{1}{R}$  定義為  $\Delta k$  然後再將  $R$  拉到接近無限大，那麼  $\sum_{n=-\infty}^{\infty} \Delta k \rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} dk$

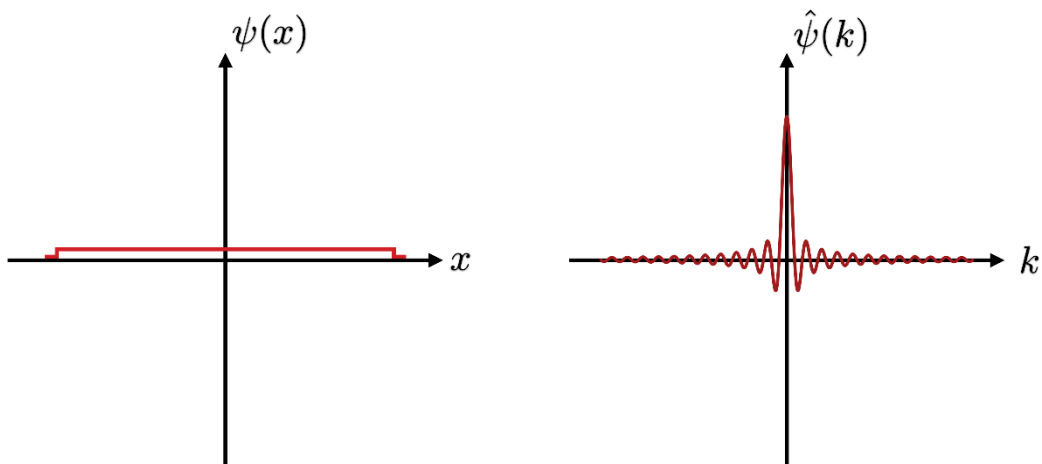
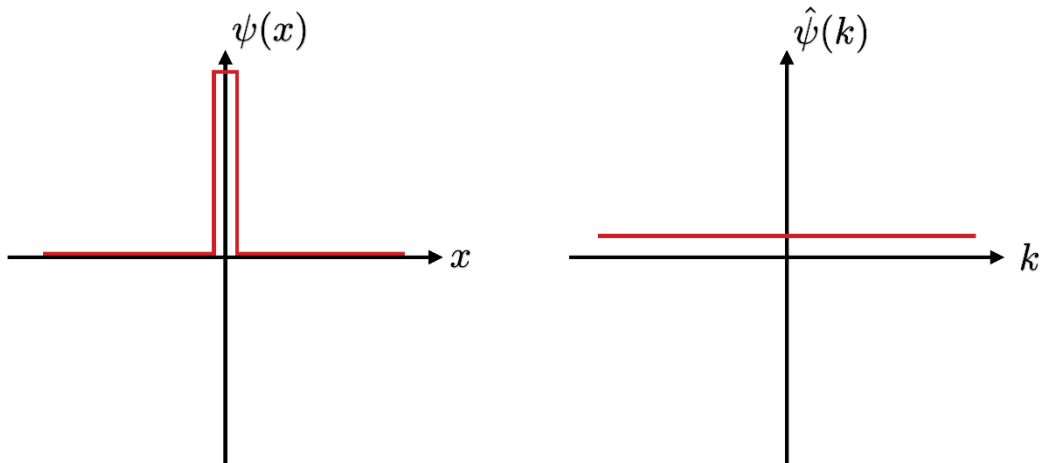
我們最終就將方程式寫成：

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\pi R}^{\pi R} dk e^{ikx} \hat{\psi}(k) \quad \text{與} \quad \hat{\psi}(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\pi R}^{\pi R} dx e^{ikx} \psi(x)$$

我們也可以由這關係來一撇測不準原理。

假設我們將  $\psi(x) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2a}} & |x| < a \\ 0 & |x| > a \end{cases}$  經過傅立葉轉換後為  $\hat{\psi}(k) = \frac{1}{\sqrt{\pi a}} \frac{\sin(ka)}{k}$  如果我們

將  $a$  非常的縮到非常小那麼我們能夠將粒子在空間的位置縮到很小但動量的函數會近乎被拉升成一條直線如下圖 1，相反的  $a$  很大時動量將會在一個很小的範圍內粒子在空間的位置將會被拉寬如下圖 2。





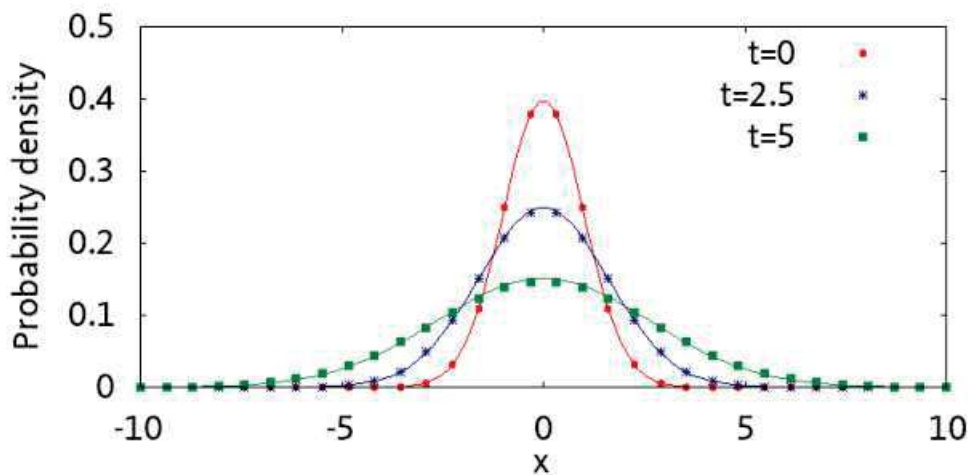
在證明位置空間波函數與動量空間波函數的關係後我們就可以利用此關係來理解以下操作：

$$\text{設 } \psi(x) = e^{-x^2} \text{ 經過離散化的傅立葉轉換後 } \hat{\psi}(p_j) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{x=-10}^{10} \psi(x) e^{-ip_j x} \Delta x$$

將動量空間的波函數加入時間的部分寫成  $\hat{\phi}(p_j) = \sum_{j=1}^{20} e^{-ip_j^2 \Delta t} \hat{\psi}(p_j) \Delta p$ ，我們再將其通過傅立葉轉換可將時間的部分加入  $\psi(x)$  內，可以寫成：

$$\psi(x, \Delta t) = \frac{1}{2\pi} \sum_{j=1}^{20} e^{-ip_j^2 \Delta t} \sum_{x=-10}^{10} \hat{\psi}(x) e^{-ip_j x} \Delta x \Delta p$$

(四) 預期結果



如果把  $x$  帶入  $-10$  到  $10$  我們會得出此結果，在不同時間尺度下我們會得到上圖的結果，接下來就是將位能的部分加入，且在 IBMQ 上表現出來。

(五) 參考資料：

- [1] M. Planck, On the Law of the Energy Distribution in the Normal Spectrum (1901)
- [2] E. Schrödinger, An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules (1926)
- [3] Razavy, Mohsen. Quantum Theory of Tunneling
- [4] Sornborger, A.T. "Quantum Simulation of Tunneling in Small Systems". Sci. Rep. 2: 597 (2012).
- [5] IBM. IBM Quantum Experience. [https:// quantum-computing.ibm.com](https://quantum-computing.ibm.com) (2016)
- [6] Feng, G. et al. "Experimental simulation of quantum tunneling in small systems". Sci. Rep. 3: 2232 (2013).
- [7] Berta Mart'inez P'amias, Simulation of quantum tunnelling on the IBM quantum computers (2021)

# 使用量子特性測量Mermin-Peres魔方遊戲勝率之研究

作者：羅鵬菖(S10210054)\*

指導教授：黃靜瑜

\*Email: [luoxiaodi.0@gmail.com](mailto:luoxiaodi.0@gmail.com)

## 摘要

本研究論文內容是: Measuring the Mermin-Peres magic square using an online quantum computer [1]。首先，我們深入探討了 Mermin-Peres 遊戲的方法，特別強調在傳統古典方式進行遊戲時，玩家在遊戲開始前所做的決策能夠使其勝率達到最高 8/9。接著，我們引入了量子特性，探討如何透過量子方法進行 Mermin-Peres 遊戲。在這個過程中，我們發現使用量子特性所得出的結果確實超越了傳統方式的表現。這不僅豐富了我們對 Mermin-Peres 遊戲的理解，同時也呈現了量子方法在遊戲理論中的潛在優勢。值得特別一提的是，為了克服實驗建構的高成本以及預算的有限性，我們選擇了使用線上的量子電腦進行實驗測試。這不僅有效地降低了實驗成本，還確保了我們在有限預算內能夠進行系統性且有深度的研究，這一策略為本研究的成功執行提供了實際而實用的解決方案。

## 研究計畫內容

### (一) 研究動機與研究問題

這項研究的啟發點是對於量子偽心靈感應 (Quantum pseudo-telepathy) 的討論。在某些貝葉斯遊戲 (Bayesian games) 中，玩家能夠訪問處於糾纏量子態的共享物理系統，透過對糾纏物理系統的測量策略，實現混合策略納許均衡。這一現象凸顯了量子力學對於非對稱情境中的遊戲理論的影響。然而，現有文獻對於這一現象的解釋和應用，尤其在從傳統玩法轉向量子玩法的過程中存在知識上的缺口。這對初涉量子研究的學者而言形成了一道學習障礙。因此，本研究致力於填補這個缺口，尤其聚焦於Mermin-Peres魔方在量子線路上的設計實現。我們將深入研究在這樣一種獨特的量子系統中，如何設計和實現Mermin-Peres魔方，以及這種轉換對於遊戲策略和結果的影響。透過深入的探討，我們旨在為初學者提供更簡單明瞭的指導，同時擴展對於這一領域的理解，探索Mermin-Peres魔方在量子線路上實現的應用場景，為量子遊戲理論的發展做出細緻的深入。

### (二) 文獻回顧與探討

傳統魔方遊戲介紹：

遊戲構成：魔方由一個 3x3 的方陣組成，其中填入的數字或符號可能代表不同的遊戲元素。每個方格的內容在遊戲開始前被提前設定。

參與者：遊戲有三名參與者，其中兩位玩家：通常稱為 Alice 與 Bob，第三位作為裁判 Referee。

遊戲規則：玩家可以在被指定的行、列中填入 +1 或 -1 的值，Alice 被分配填寫的格子為列 (row) 並且要求每一列的乘積為 +1；而 Bob 被分配填寫的格子為行 (column) 並且要求每一行的乘積為 -1。遊戲開始時，

禁止玩家之間的交流。Referee 先隨機選擇一列要求 Alice 填寫，之後再隨機選擇一行要求 Bob 填寫，當然 Alice 填寫了哪一列 Bob 並不知情，最後，在 Alice 與 Bob 相交的那一格若是相同的值，則判定玩家獲勝。之後不斷重復此過程，直到相交的格子為不同值，遊戲結束。

-1		
1, 1	1	1
1		

		1
		-1
1	-1	-1, 1

左圖為玩家獲勝時的情況，右圖為玩家失敗的情況。

Alice填寫的列乘積為+1，Bob填寫的行乘積為-1[4]。

若玩家欲追求在Mermin-Peres魔方遊戲中取得最大勝率，可於遊戲起始前達成策略協商。雙方可事先共同擬定一份相符的策略副本，當裁判提出問題後，雙方皆根據事先準備的策略副本填入相應數字，以最大化在遊戲中獲勝的可能性。透過簡易的填寫程序，我們能夠快速地得知這種策略下的勝率為8/9。此種事前協商的策略制定方式有效提升了玩家在遊戲中取得優勢的可能性。

1	1	1
-1	-1	1
1	1	#

1	1	1
-1	1	-1
1	#	1

1	1	1
1	-1	-1
#	1	1

1	1	1
1	1	#
-1	-1	1

1	1	1
1	#	1
-1	1	-1

1	1	1
#	1	1
1	-1	-1

1	1	#
1	1	1
-1	-1	1

1	#	1
1	1	1
-1	1	-1

#	1	1
1	1	1
1	-1	-1

展示九種確定性最佳的古典策略。在此，符號#代表Alice的+1，以及Bob的-1。當Alice和Bob分別收到Referee查詢列和行時，他們透過預先共享的隨機性，選擇一個特定的表格，分別回覆該表格的行和列的值。若他們以均等機率選擇表格，則對於每一個查詢，他們將平均具有8/9的勝率[2]。

量子Mermin-Peres魔方遊戲介紹：

遊戲規則的基本框架與傳統方式相似，但在實踐上有顯著差異。不同於傳統遊戲中填入 +1或 -1的方式，我們轉而使用測量量子的自旋（spin）所獲得的值。例如，在 z軸上測量到量子的自旋向上結果為 +1，自旋向下為 -1。玩家在進行遊戲時需要運用先前準備好的糾纏（entanglement）量子對，以不同方式進行測量，以確保其結果符合遊戲的特定規則。舉例而言，Alice需確保她每一列的測量結果的乘積為 +1，而Bob則需確保他每一行的測量結果的乘積為 -1。

$$|\Psi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle_{A1} \otimes |0\rangle_{B1} + |1\rangle_{A1} \otimes |1\rangle_{B1})$$

$$|\Psi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle_{A2} \otimes |0\rangle_{B2} + |1\rangle_{A2} \otimes |1\rangle_{B2})$$

每位玩家手中擁有兩顆與對方互相糾纏的量子對，每一組量子皆處於 +1 和 -1 的疊加態 (superposition state)。在此表示中，符號  $|0\rangle$  表示 +1，而符號  $|1\rangle$  表示 -1。

玩家透過由泡利矩陣 (Pauli matrices) 巧妙設計成的魔方，再進行對糾纏量子的量測。透過這樣的操作，他們得以獲得既符合遊戲規則所要求的乘積值，同時在相交的格子上取得相同數值的結果。

魔方被巧妙地安排，使得任何三行或三列中的三次量測結果的乘積均在量子力學的規則下為確定性的，不受兩個量子位元的初始狀態的影響。這些行和列的可觀察量的乘積可以通過Pauli運算子的對易關係 (commutation relation) 來驗證，同時還可以檢查每行和每列中的三次量測是否對易。

$\sigma_x = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$	$I \otimes Z$	$Z \otimes I$	$Z \otimes Z$
$\sigma_y = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}$	$X \otimes I$	$I \otimes X$	$X \otimes X$
$\sigma_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$	$-X \otimes Z$	$-Z \otimes X$	$Y \otimes Y$

左方呈現三個不同的泡利矩陣，右圖為Mermin-Peres魔方。

其中X、Y、Z分別為泡利矩陣 $\sigma_x$ 、 $\sigma_y$ 、 $\sigma_z$ 。

I表示不對該顆粒子進行任何的操作與測量。

對於如何進行量子測量以獲得Mermin-Peres魔方的敘述：以Alice為例，當Referee要求她提供第二列的值時，她會先對她手上的第一顆粒子進行X方向的測量，接著不進行任何操作 (I)，最後再次進行X方向的測量。對於第二顆粒子，她採用相同的步驟：不進行操作 (I)，然後朝X方向進行測量，最後再次進行X方向的測量。對於Bob，當Referee要求他提供第二行的值時，他將以手上的第一顆粒子進行Z方向的測量，接著不進行任何操作 (I)，最後再次以Z方向進行測量，並將得到的值取負號。對於第二顆粒子，他將以相同的步驟進行操作：不進行任何操作 (I)，然後以X方向進行測量，最後再次以X方向進行測量。

對於所有量測得到的可能性結果，在論文[3]裡有詳細的說明。

(三) 研究方法及步驟

1. 驗證Mermin-Peres魔方中每一行和列相乘是否符合遊戲要求，我們可以將Pauli矩陣以張量積 (tensor product) 展開，以不同順序相乘驗證結果。

1	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0
0	-1	0	0	0	1	0	0	0	-1	0	0
0	0	1	0	0	0	-1	0	0	0	-1	0
0	0	0	-1	0	0	0	-1	0	0	0	1
0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	1
0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	1	0
1	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0
0	1	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0
0	0	-1	0	0	-1	0	0	0	0	0	-1
0	0	0	1	-1	0	0	0	0	0	1	0
-1	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0
0	1	0	0	0	0	1	0	-1	0	0	0

此圖源自 [4]，Mermin-Peres 魔方以張量積展開之形式。

2. 為實現Mermin-Peres魔方的量子測量，我們需精心設計實驗裝置，然而這是一項極具挑戰性的任務，尤其是在經費有限的情況下。一般而言，研究人員難以自行建置具備量子糾纏和量子疊加特性的實驗設備。幸運的是，線上量子電腦服務 IBMQ提供了一條可行的途徑。透過創建線上賬戶，我們能夠設計量子線路 (quantum circuit)，然後將其發送至遠端的量子電腦。在等待排隊後，我們即可取得實驗結果，這使得進行實驗的過程變得更加便捷。
3. 設計Mermin-Peres魔方的量子線路。  
在 IBMQ 中，粒子的測量是朝向Z方向進行的，即在自然基底上進行的測量。若欲朝向其他方向進行測量，我們則需要對量子進行不同的操作，以使其能夠在我們所希望的方向上被成功測量。因此，我們只需找到相應的轉換矩陣便可實現此目的。

$$P_{e \rightarrow b} |\alpha\rangle_b = |\alpha\rangle_e ; |\alpha\rangle_b = P^{-1} |\alpha\rangle_e$$

由Z基底轉X基底：

1. 計算  $\sigma_x$  的特徵值與特徵向量。

$$\det \begin{vmatrix} -\lambda & 1 \\ 1 & -\lambda \end{vmatrix} = 0 \quad \lambda = +1 \text{ or } -1$$

$$\lambda_1 = 1 : \begin{bmatrix} -1 & 1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} = 0 \Rightarrow v_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix}$$

$$\lambda_2 = -1 : \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} = 0 \Rightarrow v_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix}$$

2. 對應的轉換矩陣

$$P = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix} \quad P^{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix}$$

3. 此轉換矩陣在IBMQ上對應的邏輯閘。

$$P^{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix} = H \text{ gate}$$

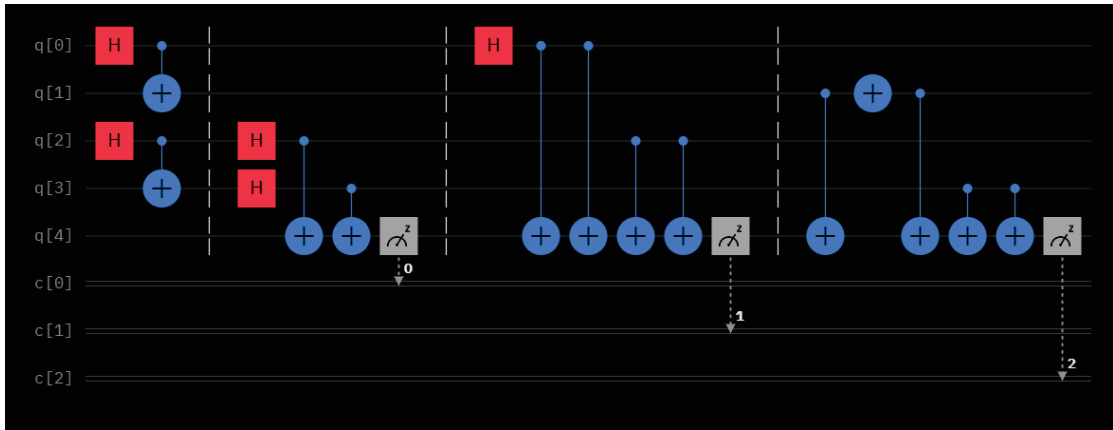
結論：由Z基底轉X基底，需通過 Hadamard gate。

此圖為計算由Z基底轉X基底的計算過程

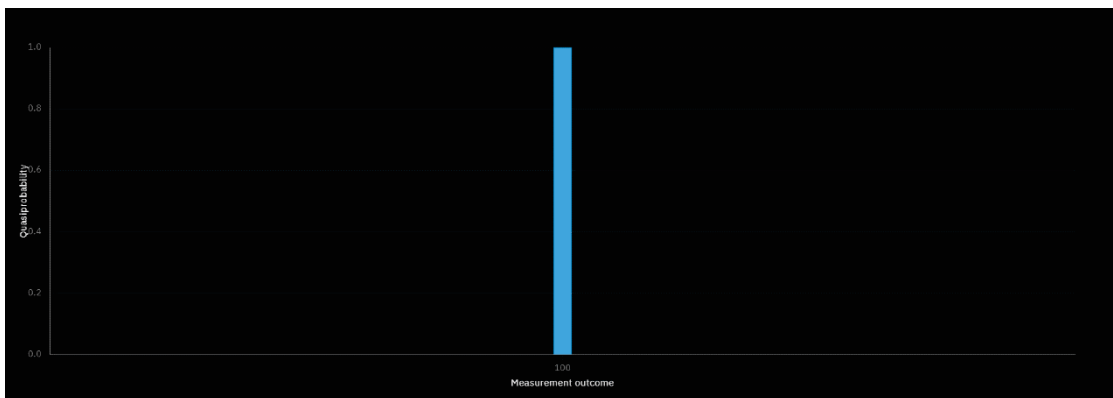
我們還可以通過此算法，找出不同基底之間的轉換關係，與其對應的操作邏輯閘。

#### (四) 預期結果

(由於進度關係，本人尚未完成所有量子線路的設計，暫且比較部分已完成的實驗。)



此為Mermin-Peres魔方第二列與第二行的量子線路設計



量子電腦實驗結果

在柵欄分隔的第一區塊中，我們創建了一對糾纏態，其中 $q_0$ 和 $q_1$ 分別代表Alice和Bob的第一顆糾纏粒子，而 $q_2$ 和 $q_3$ 分別代表Alice和Bob的第二顆糾纏粒子。

第二區塊用於測量兩位玩家的值是否相同，若相同則輸出為 $|0\rangle$ ，不同則為 $|1\rangle$ 。

第三個區塊用於測量Alice該列的值乘積是否為+1，對應的輸出為 $|0\rangle$ 。

最後，第四個區塊用於測量Bob該行的值乘積是否為-1，對應的輸出為 $|1\rangle$ 。

根據實驗結果，我們使用量子特性並以特定方式測量魔方，確實實現了超越古典遊戲的勝率。然而，找到此遊戲的實用應用任務仍然是一個待進一步研究的重要問題。

#### (五) 參考文獻

- [1] A. Dikme, N. Reichel, A. Laghaout, and G. Björk, Measuring the Mermin-Peres magic square using an online quantum computer (2020), arXiv: 2009.10751 [quant-ph].
- [2] Jia-Min Xu, Yi-Zheng Zhen, Yu-Xiang Yang, Zi-Mo Cheng, Zhi-Cheng Ren, Kai Chen, Xi-Lin Wang, Hui-Tian Wang Experimental Demonstration of Quantum Pseudo telepathy. arXiv:2206.12042 [quant-ph].

- [3] Supplemental Material for the measurement basis of Alice and Bob's quantum strategies, the experimental measurement scheme, and the minimal detection efficiency to close the loophole.
- [4] <https://www.gregegan.net/SCIENCE/MPMS/MPMS.html>



# 無觸媒電漿輔助六方氮化硼原子層薄膜合成之研究

趙昌嗣(s10210055)

指導教師姓名:蕭錫鍊

\*Email: s10210055@thu.edu.tw

## 摘要

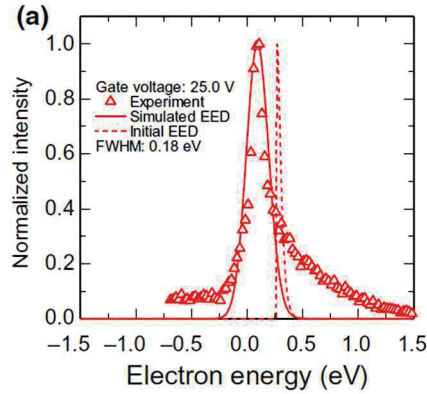
本研究探討了在非觸媒基板上利用電漿增強化學氣相沉積法(plasma-enhanced chemical vapor deposition, PECVD)直接合成二維六方氮化硼(h-BN)的方法，二維半導體材料 h-BN 因其出色的熱導率、抗高溫、寬能隙等性質被視為突破現階段摩爾定律即將失效的關鍵，也在各方面都能有不錯的應用潛力。本研究著重於直接成長大面積且高品質的 h-BN 薄膜，以解決轉移過程中降低薄膜品質的問題。在實驗上，我們以硼烷胺(Ammonia borane)作為前驅物，並將製程溫度、製程時間、製程壓力、電漿功率、氫氣流量、氮氣流量、前驅物重量、前驅物加熱溫度作為實驗變因試著將各個參數最佳化，並使用 TEM、拉曼光譜、XRD 來對樣品進行量測，確認其是高品質 h-BN，本研究的成功將奠定二維半導體在應用上的基礎。

## 研究計畫內容

### (一) 研究動機與研究問題

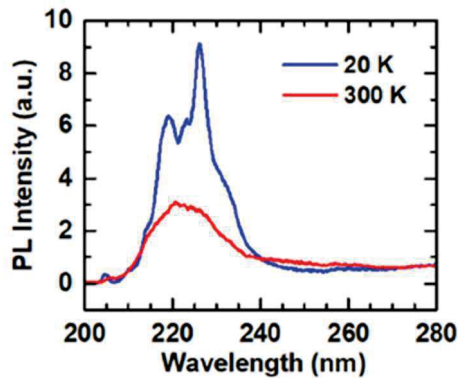
在過往的十年之間摩爾定律均能成立，也就是每隔兩年積體電路上的電晶體數目能夠提升一倍，然而電晶體的尺寸無法無限縮小，到了1奈米就趨近於極限，導致摩爾定律開始逐漸失效[1]，代表勢必需要尋找新型材料來取代現有的材料，二維半導體材料被視為能夠突破現在面臨的瓶頸而超越三維半導體材料，是因為他沒有懸空鍵就能夠降低表面缺陷從而讓電子傳輸速率能夠向上提升。在二維半導體中，六方氮化硼(h-BN)因其出色的熱導率[2]、抗高溫[3]、寬能隙(5.97eV)等特性，讓他在半導體領域有許多優勢及發展方向，例如:提高積體電路散熱效率、當作抗氧化塗層、絕緣層、深紫外線光源等等。

此外六方氮化硼的晶格常數為2.504Å，而石墨烯(graphene)的晶格常數為2.476Å，兩者的晶格失配率僅1.13%，代表兩者易於異質整合，也就是更容易將兩種不同材料結合起來，創造出性能更強的設備，由這個特性衍生出許多 graphene/h-BN 異質整合的研究，例如:使用 graphene/h-BN/n-Si 異質整合的結構可以在平面發射高度單色電子，其電子能量分布的半峰全寬(FWHM)僅0.18eV[4]，如圖(一)，而現今在SEM中使用鎢針發射的電子能量FWHM約為0.3eV，代表使用 graphene/h-BN/n-Si 結構的電子源，可有效提高SEM的解析度，這對未來電子顯微鏡的發展有深遠的影響。

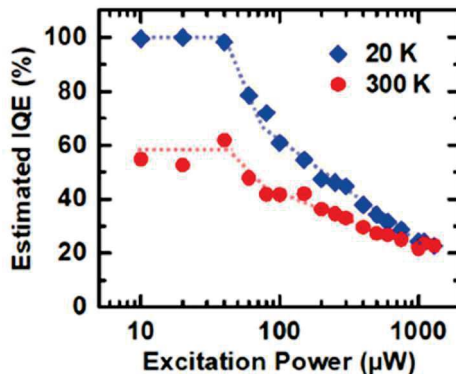


圖(一) graphene/h-BN/n-Si異質整合之平面發射高度單色電子之能量分布圖

在David Arto Laleyan等人的研究中發現[5]，利用h-BN/Ni(111)的異質結構可以在室溫發出波長為220nm的深紫外光，如圖(二)，這種波長的光能夠高效的進行快速殺菌等用途。儘管h-BN是間接能隙的材料，但在Ni(111)基板上生長h-BN的異質結構在室溫的內部量子效率(Internal Quantum Efficiency, IQE)仍然高達60%，如圖(三)，代表著在材料內部產生的光子數和注入的電子數的比值為60%，這相較於其他間接能隙的半導體材料高上許多，像是矽的IQE大約只有1%。雖說需要用到外部量子效率(External Quantum Efficiency, EQE)來更好的表示發光效率，因為EQE定義為向材料外發射的光子數和注入之電子數的比值，雖仍沒有研究團隊指出相關數據，但由於IQE和EQE成正比，也就是說h-BN的高IQE仍然能讓他在發光方面擁有優異的潛力。



圖(二)h-BN/Ni(111)異質結構之PL能譜圖



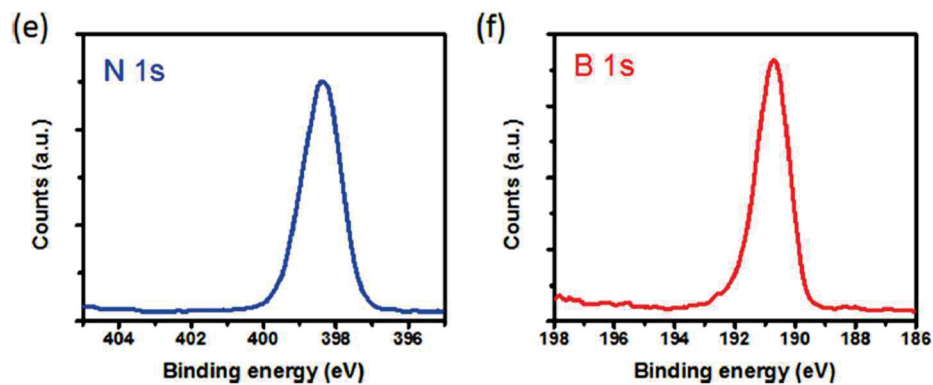
圖(三)透過PL光譜得出之h-BN/Ni(111)異質結構IQE對激發功率能譜圖  
可見六方氮化硼在未來二維半導體上是一個具有潛力的材料，但目前

h-BN比較難拿來應用，因為在過去的文獻中，h-BN都是透過成長在觸媒基板上如銅基板，再將成長好的薄膜轉移至矽基板上來進行分析，但是只要經由轉移過後的樣品都難以維持其大面積也無法確保樣品完整度導致難以應用，因此在矽基板上直接成長大面積且高品質的六方氮化硼是本研究的核心問題。

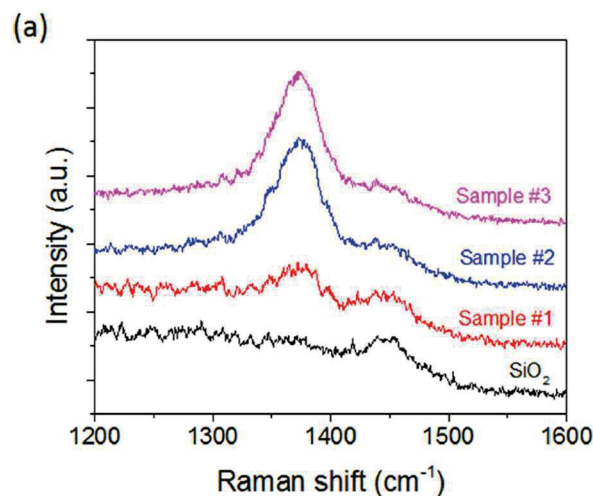
## (二) 文獻回顧與探討

在2011年，Ki Kang Kim的研究團隊在銅的觸媒基板上使用低壓化學氣相沉積法(low pressure chemical vapor deposition, LPCVD)成長六方氮化硼[6]，在文獻中提到，成長六方氮化硼需要使用硼烷(Ammonia borane)或是環硼氮烷(borazine)作為前驅物來提供硼和氮，而作者提到Ammonia borane相較於Borazine較為穩定，相反的Borazine對於濕氣較為敏感，遇到濕氣會水解成硼酸、氨和氫，這是他們選擇Ammonia borane的原因。

在2014年，Roland Yingjie Tay等人使用化學氣相沉積法成功在氧化矽、石英基板上成長六方氮化硼[7]，他們在1000°C的溫度下通入500sccm/Ar、20sccm/H<sub>2</sub>、前驅物使用20mg Ammonia borane、控制壓力在1.1torr的情況下合成出六方氮化硼，能在文章中提供的XPS能譜圖看出硼和氮的鍵結情形都是硼-氮的組合而沒有雜質，如圖(四)，且拉曼光譜在1366cm<sup>-1</sup>的位置也有peak(h-BN的拉曼位移為1366cm<sup>-1</sup>)，如圖(五)，說明成功合成六方氮化硼。這篇文獻對後續六方氮化硼在非觸媒基板上的成長有莫大的貢獻。



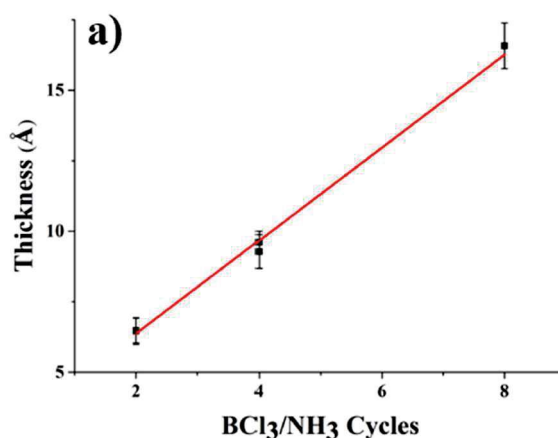
圖(四)N1s與B1s之XPS能譜圖



圖(五)六方氮化硼之拉曼光譜圖

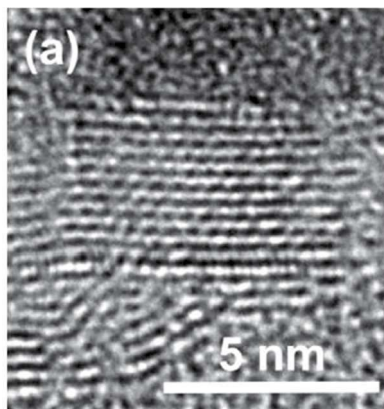
在2019年，Jessica Jones等人使用原子層沉積法(atomic-layer deposition,

ALD)成功在Ni(111)基板上沉積出h-BN薄膜[8]，由於ALD的製程方法是以多個循環來進行沉積的，其基本原理如下:先通入前驅物使其吸附在基板表面，接著通入惰性氣體把殘餘前驅物清除，然後通入反應氣體使其吸附在前驅物上，接著再次清除殘餘反應氣體，透過這樣的循環就可以沉積所需薄膜，因此他能有效地透過循環次數來控制膜厚。在該文獻中，作者交替 $\text{BCl}_3$ 和 $\text{NH}_3$ 兩種前驅物來沉積h-BN，且透過XPS推算其膜厚，如圖(六)，可發現確實可透過前驅物通入的循環次數來準確控制h-BN厚度，但作者使用的 $\text{BCl}_3$ 和 $\text{NH}_3$ 皆為高度毒性的氣體，因此為了防止這些氣體排入大氣以及維護實驗的安全性，需要在去除毒性方面花費較多的成本，因此較難拿來應用。

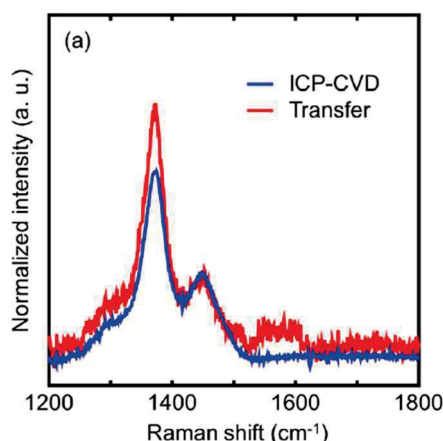


圖(六)前驅物循環次數對薄膜厚度關係圖

在2023年，Masaya Yamamoto的研究團隊為了解決前人合成h-BN時需要高溫的問題(1000°C)，試著使用感應耦合電漿化學氣相沉積法(Inductively Coupled Plasma-Chemical Vapor Deposition, ICP-CVD)在矽、氧化矽、石英基板上直接合成六方氮化硼[9]，這讓他們的製程溫度降至600°C左右。在文獻中的TEM圖得知確實成功在矽基板上成長層狀六方氮化硼在，如圖(七)，且作者提供的拉曼光譜也能看見h-BN的peak，如圖(八)。這證實使用ICP-CVD能夠合成層狀六方氮化硼，但在文獻中提供的六方氮化硼TEM圖只有小範圍的層狀結構，因此這項研究尚有大幅的進步空間。值得注意的是，作者提到他們不管是否通入氫氣，皆不影響h-BN的品質，但在本研究中仍然會通入一點點氫氣，目的是為了穩定電漿。



圖(七)ICP-CVD方法合成層狀六方氮化硼之TEM圖



圖(八)使用ICP-CVD合成六方氮化硼之拉曼光譜圖

綜上所述，為了直接在矽基板上成長大面積六方氮化硼，我們選用較為穩定的Ammonia borane作為前驅物，且使用電漿會大幅影響製程的溫度，而低製程溫度在大規模生產中可以有效降低其製造成本，使其在應用上的可能性大幅提升，因此我們選擇電漿增強化學氣相沉積法來成長h-BN，至於沒有選擇使用ICP-CVD是因為其電漿密度較高可能導致成長速率太快進而讓沉積出來的薄膜不均勻，因此我們選擇PECVD來成長六方氮化硼的薄膜。

### (三) 研究方法及步驟

本研究將使用PECVD在矽基板上成長層狀結構的六方氮化硼，透過改變製程溫度、製程時間、製程壓力、電漿功率、氫氣流量、氮氣流量、前驅物重量、前驅物加熱溫度作為實驗變因，且選用Ammonia borane作為前驅物。

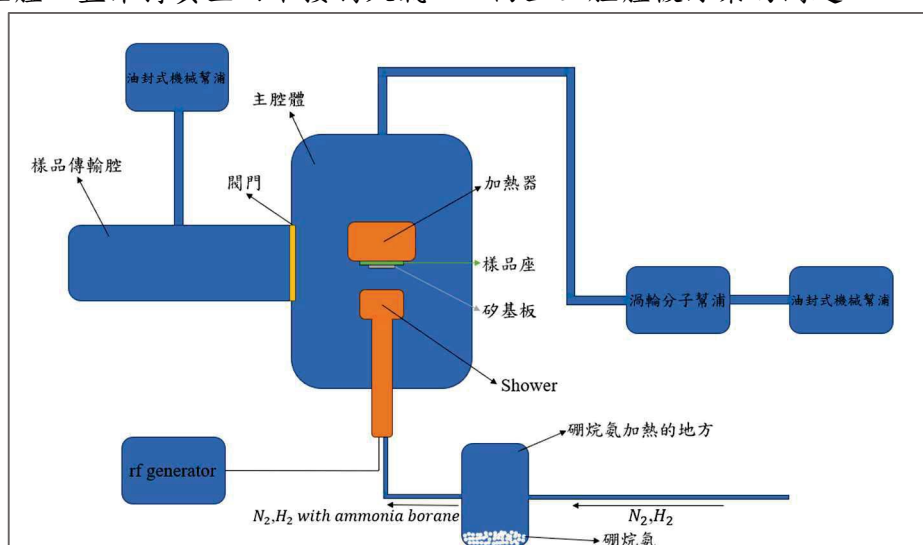
**樣品準備：**首先將矽基板浸泡於丙酮溶液中並使用超音波震盪機震10分鐘來去除基板上的油漬，接著將基板浸泡於RO水中一樣震10分鐘來去除基板上的丙酮，再將基板浸泡於異丙醇中震10分鐘來把先前RO水可能留下的水痕及有機物去除，然後將基板浸泡於RO水中使用超音波震盪機震10分鐘來去除殘留的異丙醇，接著將基板浸入水和氫氟酸比例為100:1的溶液中，直到基板表面呈現疏水性，這是為了清除基板上的氧化層，最後再使用氮氣槍把基板吹乾。



圖(九)矽基板清洗流程圖

**實驗準備：**PECVD是一種用電漿使原料的離子被加速轟擊至基板表面，加速這些離子與基板表面化學反應而形成所需薄膜的技術。實驗裝置如圖(十)，在我們的系統中我們會在實驗前將主腔體抽真空至背景壓力(製程前，腔體能抽到的最低壓力，在我們的系統中約為 $5.0 \times 10^{-7}$  torr)，接著把樣品(清洗後的矽基板)至於樣品座上，把樣品座放入樣品傳輸腔後再對樣品傳輸腔抽真空，抽真空至壓力不能再往下後(約為 $3.0 \times 10^{-3}$  torr)將樣品傳輸腔和主腔體之間的閥門打開，將樣品座從樣品傳輸腔傳輸至主腔體的加熱器上，再將閥門關閉，等待主腔體壓力回復至背景壓力。不直

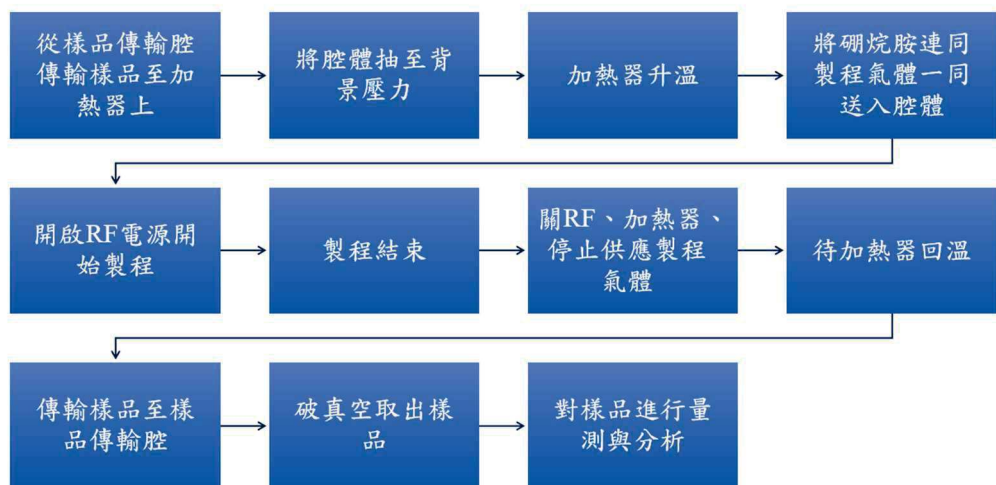
接把樣品座放在加熱器上而是利用樣品傳輸腔傳輸樣品，是因為這樣能讓主腔體一直維持真空而不接觸大氣，以防止主腔體被污染的問題。



圖(十)實驗裝置示意圖

**製程執行:**讓腔體內的加熱器加熱至實驗所需之條件，接著前驅物 Ammonia borane 會在主腔體外先進行加熱使其蒸發，接著這些前驅物原料的氣體會隨著我們通入的製程氣體如：氮、氫氣，一同進入腔體，在這些混合氣體進入腔體前會先經過 Shower，使氣體均勻分散的進入腔體，且 Shower 頂部與樣品之間距為 1 公分，通入的氣體則會被連接至腔體上方的幫浦抽走。對主腔體通入製程氣體後，立即對 Shower 施加一頻率為 13.56MHz 的射頻電源 (RF power)，即在 Shower 頂部和樣品之間產生電漿，產生電漿後，即開始計算製程時間。

**製成結束與後處理:**製程時間一到馬上將 RF power 關閉，使電漿熄滅，接著停止供應製程氣體 (包括 Ammonia borane)、關閉加熱器，待加熱器溫度降至室溫，再把樣品傳輸腔和主腔體之間的閥門打開，將樣品座傳輸至樣品傳輸腔內，把閥門關上，最後在樣品傳輸腔內通入氮氣使其壓力回到大氣壓力後，取出樣品座並對樣品進行量測。需特別注意的是，由於通入氣體後反應就會開始發生，會導致製程開始的時間不好決定，為了實驗的再現性須準確紀錄製成時間，因此通入氣體後須盡快點燃電漿來減少實驗變因；結束製程時也是一樣，熄滅電漿和停止供應氣體盡量同時達成，來減少實驗的變因。



圖(十一)實驗流程圖

**實驗細節:**由於實驗變因有製程溫度、製程時間、製程壓力、電漿功率、氫氣流量、氮氣流量、前驅物重量、前驅物加熱溫度，那假設我要先以製程溫度為這一輪的實驗變因，那就是先把其他變因都設為定值，接著改變製程溫度如300°C、400°C、500°C，並將這三次實驗結果拿去做量測，看樣品品質的趨勢是越高越好，或者是再某個溫度時可獲得最佳品質，往後實驗就以該溫度條件作為實驗的參數，再接著用同樣的方法尋找其他條件的最佳值。

#### (四) 預期結果

在本研究中，若能夠找出最佳的製程溫度、製程時間、製程壓力、電漿功率、氫氣流量、氮氣流量、前驅物重量、前驅物加熱溫度的話，預期可以通過TEM觀察出大面積的層狀結構，並且能夠透過拉曼光譜測得其拉曼位移在1366 $\text{cm}^{-1}$ 的位置，甚至量測XRD可以顯現出點陣式的繞射圖案，也就是成功合成高品質單晶六方氮化硼。若合成出的h-BN有非常多雜質，極有可能是我們的腔體清潔不夠乾淨；若成品非層狀，則可考慮通入其他氣體或是把樣品拿去熱退火。

#### (五) 參考文獻

- [1] Li, M. Y., et al. (2019). "How 2D semiconductors could extend Moore's law." *Nature* **567**(7747): 169-170.
- [2] Jo, I., et al. (2013). "Thermal Conductivity and Phonon Transport in Suspended Few-Layer Hexagonal Boron Nitride." *Nano Letters* **13**(2): 550-554.
- [3] Li, L. H., et al. (2014). "Strong Oxidation Resistance of Atomically Thin Boron Nitride Nanosheets." *Acs Nano* **8**(2): 1457-1462.
- [4] Igari, T., et al. (2021). "Origin of Monochromatic Electron Emission From Planar-Type Graphene/BN/Si Devices." *Physical Review Applied* **15**(1).
- [5] Laleyan, D. A., et al. (2023). "Epitaxial hexagonal boron nitride with high quantum efficiency." *Apl Materials* **11**(5).
- [6] Kim, K. K., et al. (2012). "Synthesis of Monolayer Hexagonal Boron Nitride on Cu Foil Using Chemical Vapor Deposition." *Nano Letters* **12**(1): 161-166.
- [7] Tay, R. Y., et al. (2015). "Direct growth of nanocrystalline hexagonal boron nitride films on dielectric substrates." *Applied Physics Letters* **106**(10).

- [8] Jones, J., et al. (2019). "Atomic layer deposition of h-BN(0001) multilayers on Ni(111) and chemical vapor deposition of graphene on h-BN(0001)/Ni(111)." *Journal of Vacuum Science & Technology A* 37(6).
- [9] Yamamoto, M., et al. (2023). "Low-Temperature Direct Synthesis of Multilayered h-BN without Catalysts by Inductively Coupled Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition." *Acs Omega* 8(6): 5497-5505.



# 在結晶 SiC 薄膜中鑲嵌矽量子點的發光特性研究

作者：林子庭(s10210058)

指導教師：蕭錫鍊教授

\*Email: [s10210058@thu.edu.tw](mailto:s10210058@thu.edu.tw)

## 摘要

矽為地殼中含量第二的元素，容易取得且價格低廉使得矽在發展半導體技術初期成為主流的材料。當矽的尺寸縮小至奈米尺寸時，電子電洞被侷限在量子點內則有量子尺寸效應產生。量子點內的電荷只存在於某些特定能階，可透過改變量子點的粒徑大小而改變能隙產生不同波長的光。這表示奈米結構中的矽在發光方面具有廣泛應用，有望用於電致發光器件、串聯太陽能電池、感測器…等，其中製作 RGB 發光元件不僅需要發光還需要導電，故將矽量子點放在寬能隙的半導體上。雖然矽的氮化物( $\text{SiN}_x$ )以及矽的氧化物( $\text{SiO}_x$ )的位能障壁(Barrier Height)比碳化矽還高，可較好的束縛電子與電洞使發光特性佳，但由於其導電性差所以不能當成製作發光元件的半導體材料。故選擇將有發光特性以及導電性的碳化矽薄膜鍍在矽基板上，並在薄膜中鑲嵌矽量子點。

為了能夠形成矽量子點，我們運用 $\text{CH}_4$ 與 $\text{SiH}_4$ 作為製程氣體並使用 PECVD 系統在矽基板上生長碳化矽薄膜，實驗中固定 $\text{CH}_4$ 的流量以及退火參數並改變 $\text{SiH}_4$ 的流量，找出退火後形成結晶碳化矽薄膜的參數並微量調整 $\text{SiH}_4$ 的流量後在氮氣環境下退火形成結晶碳化矽薄膜上鑲嵌結晶矽量子點。為了取得不同波長的光，故將樣品以雷射照光加熱的方式使局部的矽量子點大小改變。

最後進行分析，我們希望樣品為結晶碳化矽薄膜上鑲嵌結晶的矽量子點，故用拉曼、PL 來進行分析樣品的分子振動模式以及發光特性。其中，拉曼可看分子振動的能量，並判斷分子的鍵結，而 PL 光譜圖看到不同的矽量子點大小量測出不同波長的光。

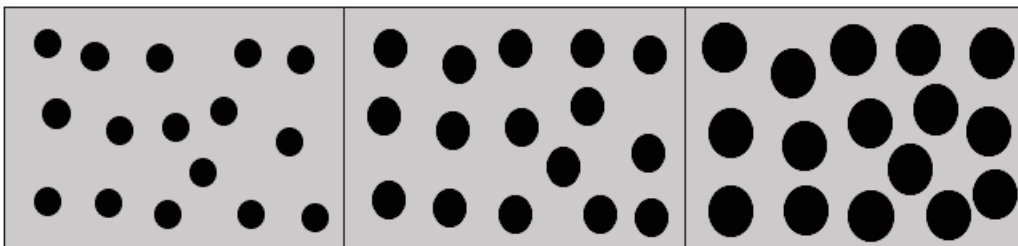
我們預期的分析結果如下。先用拉曼儀器量測樣品的拉曼光譜。從拉曼光譜圖預期發現這些樣品的拉曼位移皆在約  $510\text{cm}^{-1}\sim 520\text{cm}^{-1}$  的地方出現峰值，得知其樣品的成分為奈米晶體的矽。若樣品為非晶，則可從 2009 年 Qijin Cheng 等人[1]的文獻看出其拉曼波形變寬且略微左移，其現象為結晶度變差。最後用 PL 量測不同粒徑大小的矽量子點後得到其 PL 光譜圖為整齊且有對稱性，其能隙有明顯偏移的現象。粒徑大小變小其能量越大故其波長較短，因此發光波長有藍移的現象。

## 研究計畫內容

### (一) 研究動機與研究問題

發光二極體是由化合物半導體材料所製程，像是砷化鎵、磷化鎵...等。不同的化合物半導體材料會在可見光譜的特定區域發光，也可透過改變不同的混和比例來產生特定顏色，例如 RGB 的紅色、綠色和藍色光源需用三種材料來製作。由於不同顏色的光須用不同的化合物半導體材料，故製造成本與大量生產成為主要障礙。為了想解決這些困難，我們想嘗試在一個半導體材料上加上量子點。量子點為電子電洞被侷限在裡面則會有量子尺寸效應產生。量子點內的電荷只存在於某些特定能階，可透過改變粒徑大小改變能隙而產生不同波長，故以此特性來解決需多種材料的問題。

由於製作 RGB 發光元件不僅需要發光還需要導電，故想將量子點放在寬能隙的半導體上。2022 年 Rodrigo León-Guillén[2]等人發表的文獻中提到了兩點，其中一個表示矽縮小至奈米尺寸時表現出強烈、可調控的光致發光，故奈米結構的矽在發光具有廣泛的應用。另一個為 SiC 寬能隙、良導熱...等的物理特性與矽量子點的發光特性可製作電致發光結構，其製作的元件可在高功率、高溫、高電壓下運作。雖然矽的氮化物( $\text{SiN}_x$ )以及矽的氧化物( $\text{SiO}_x$ )的位能障壁(Barrier Height)比碳化矽還高，可較好的束縛電子與電洞使發光特性佳，但由於其導電性差不能當製作發光元件的半導體材料。故選擇有發光特性及導電性的碳化矽薄膜鍍在矽基板上，並在薄膜中鑲嵌量子點。最後將薄膜畫分成不同的區域，以陣列的形式調整區域的矽量子點大小來取得不同波長的光，如圖(1)。灰色的部分為碳化矽薄膜，黑色的部分為矽量子點，左、中、右的區域有分別不同粒徑大小的矽量子點。以上所述，我們目的有以下兩點，第一我們想證明得到的量子點可藉由改變粒徑大小來發出不同的光，其次做出矽量子點具有特定的大小分佈。

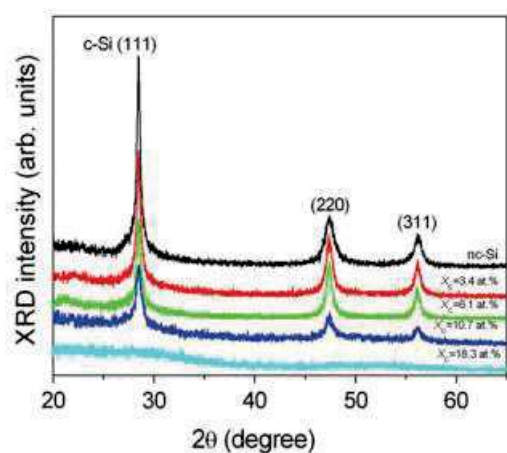


圖(1)

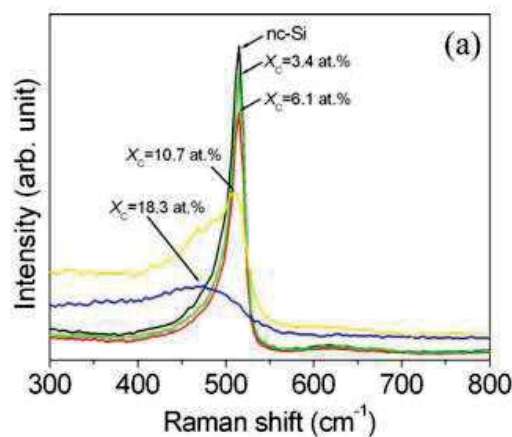
### (二) 文獻回顧與探討

2009年 Qijin Cheng 等人[1]提出用 ICP 的方法來製作矽量子點，全名為 Inductively Coupled plasma，為感應耦合的電漿。使用單晶的矽基板來沉積薄膜。嵌入非晶 SiC 的 SiQDs 在低頻、低壓、高密度感應耦合等離子體反應器中由甲烷跟

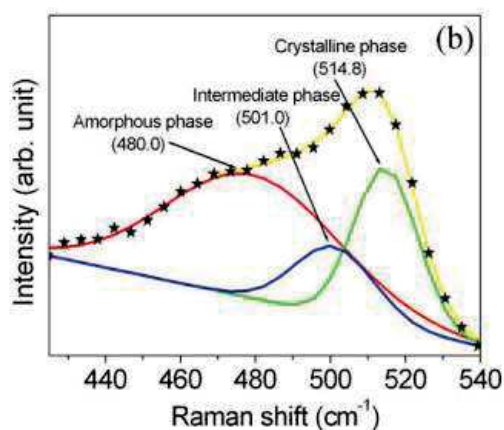
矽烷當製程氣體，在基板低溫下製程且無須氫稀釋。固定SiH<sub>4</sub>的流量，透過不同流量的CH<sub>4</sub>得到不同碳含量的樣品去進行分析其成分、分子鍵結、微觀結構、光學特性。圖(2)為不同碳含量的XRD圖，圖(3)為不同碳含量的拉曼圖，圖(4)為非晶、結晶態的拉曼訊號，圖(5)為不同的碳含量對應的結晶度，其中圖(5)的結果是由結晶的佔比推算而得的。



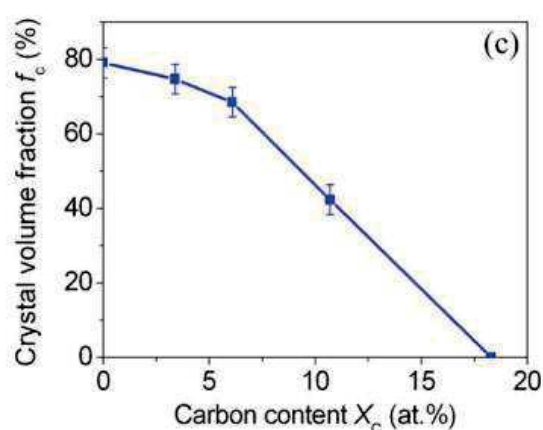
圖(2)



圖(3)



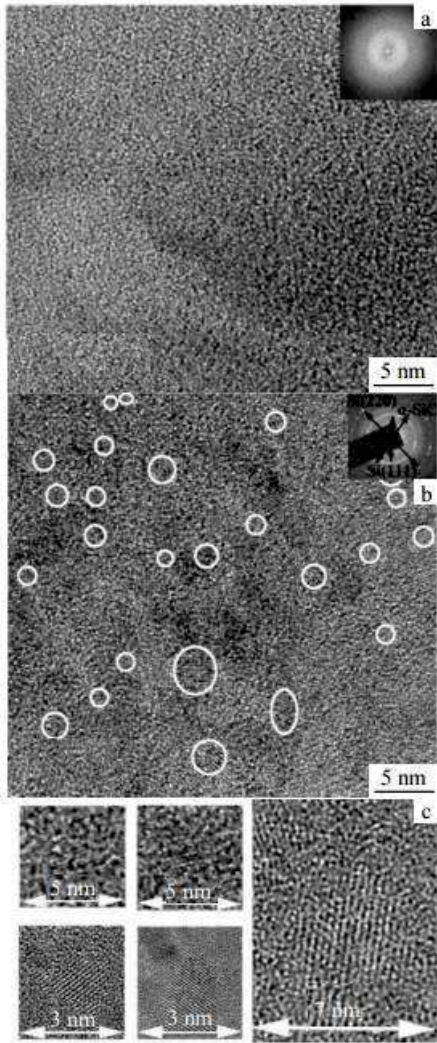
圖(4)



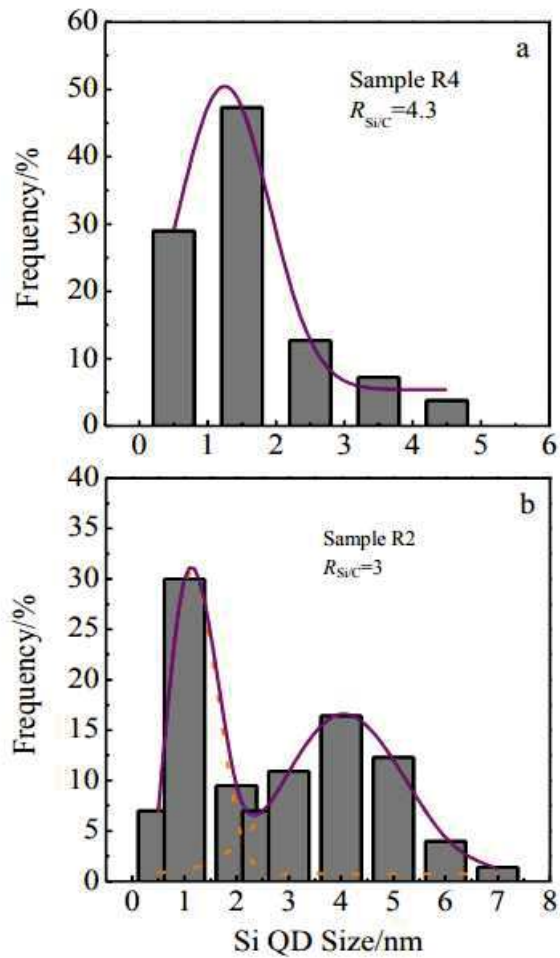
圖(5)

由圖(2)圖(3)可得知，當碳含量變高時得到的矽量子點逐漸從結晶變成非晶，其結晶度可透過圖(5)看到結晶度也會下降。故可能需要透過退火使矽量子點變成結晶。以上數據得知在實驗時CH<sub>4</sub>的流量不能太高以免使矽量子點變為非晶。

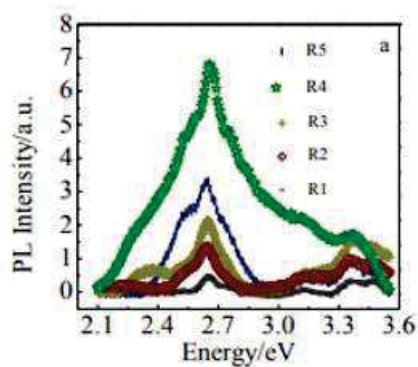
2015年西安交通大學 State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials[3]，利用磁控濺鍍在單晶矽(100)的基板上在3.4x10<sup>-6</sup>Pa的環境下沉積一系列相同膜厚但Si/C原子比不一樣的樣品來進行分析，主要看矽量子點尺寸與PL、PL子帶的關係。圖(6)為樣品的HRTEM圖，圖(7)為透過HRTEM得到尺寸分布的卷積圖，圖(8)為樣品的PL光譜圖，圖(9)為PL的子帶圖。



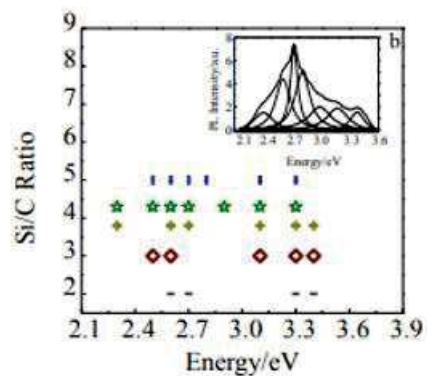
圖(6)



圖(7)



圖(8)



圖(9)

從HRTEM得到的尺寸分布卷積圖來看，不同Si/C原子比可得到不同矽量子點的尺寸分布，增加Si/C原子比其PL強度也會上升。從圖(9)得知透過改變Si/C原子比可調整調整能隙且有多帶的特性。但沒有呈現隨量子點尺寸變化而偏移以及明顯的變化關係，推測其螢光不只有矽量子點所產生的螢光，可能含有缺陷造成的螢光。

### (三) 研究方法及步驟

以前面論述的，相關研究報告無法真正實現矽量子點鑲嵌在碳化矽內可藉由可調變矽量子點的大小發出不同波長的螢光，也就是波長隨矽量子點大小改變而改變，與我的研究目的有落差。這種薄膜受限的因素可能因薄膜非晶、矽量子點非晶或缺陷過多導致發出的螢光裡有包含缺陷螢光，而且沒有做出矽量子點的大小改變而螢光、光帶能隙有偏移的現象。

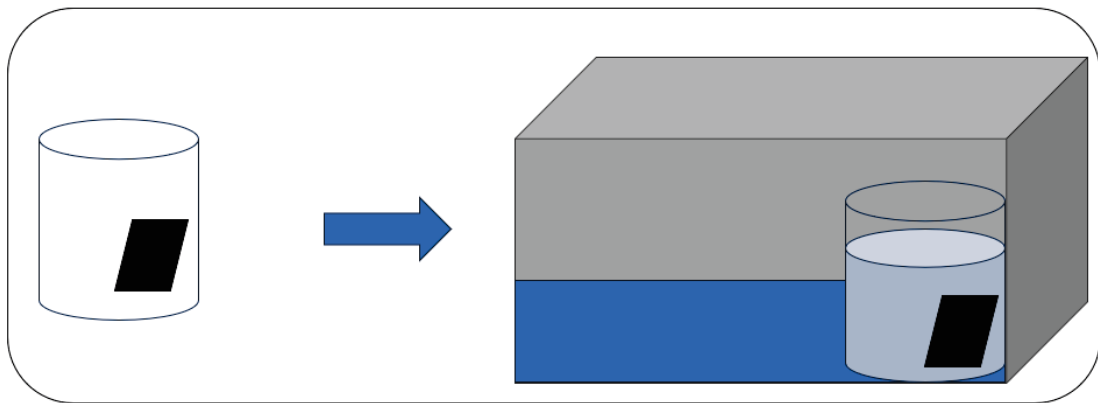
由於非晶碳化矽的缺陷發光和其導電性差，故希望製作出結晶的碳化矽薄膜上鑲嵌結晶的矽量子點。方法有兩種，第一種為退火前先製作出結晶的碳化矽薄膜，再微量調整參數，例如增加 $\text{SiH}_4$ 的流量1sccm重複步驟並退火得到結晶的碳化矽薄膜上鑲嵌結晶的矽量子點。第二種先找出結晶碳化矽薄膜的流量、退火參數，退火前先製作出非晶的碳化矽薄膜，經過微量調整參數並退火後得到結晶的碳化矽薄膜上鑲嵌結晶的矽量子點。由於第一種方法的Si跟C形成的鍵結強，可能難經過調整流量後退火形成矽量子點，故使用第二種方法。

步驟如下

#### 一. 洗基板(圖(2))

使用的基板為單晶矽(100)

- 利用丙酮超音波震盪清洗10分鐘，清洗基板的油漬。
- 利用去離子水(D.I. water)超音波震盪清洗10分鐘。
- 利用甲醇超音波震盪清洗10分鐘，清洗基板上殘留的丙酮。
- 利用去離子水(D.I. water)超音波震盪清洗10分鐘。
- 利用HF：水比例為1：100超音波震盪浸泡數秒鐘，去除基板上的氧化層。

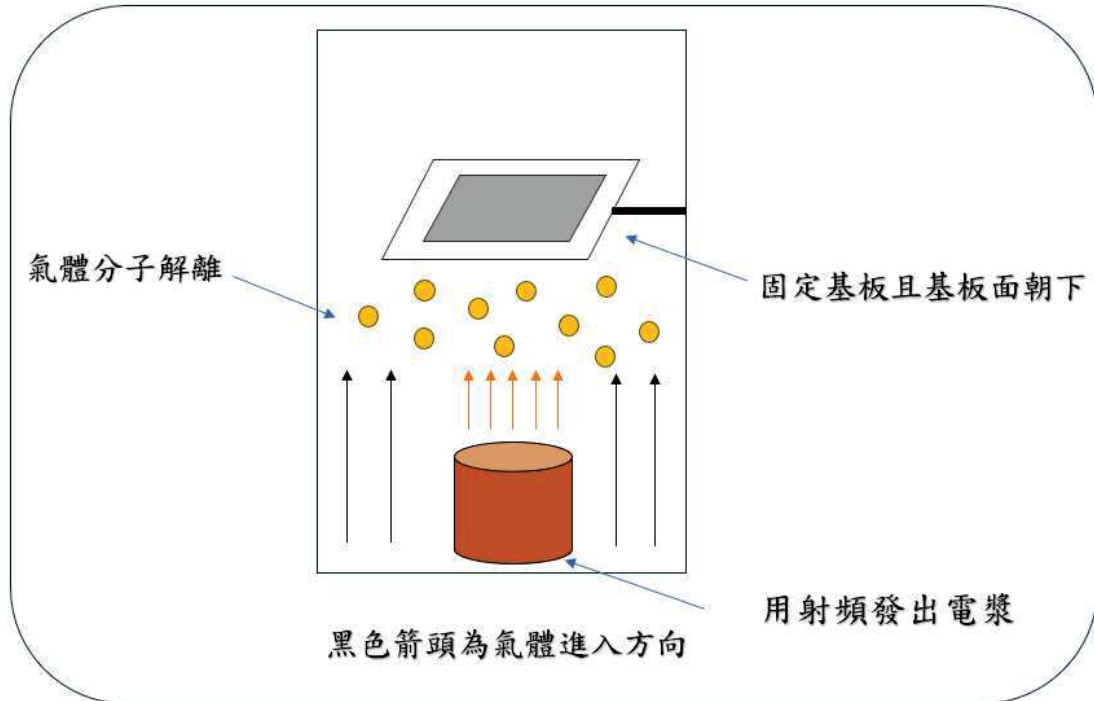


圖(2)

#### 二. 用PECVD合成非晶碳化矽薄膜

等離子體增強化學氣相沉積(PECVD)為一種化學氣相沉積，用於在基材上沉積從氣態到固態的薄膜。電漿由兩電極間的射頻(RF)交流電放電產生的，通入氣體使兩電極間充滿著氣體，透過高壓放電將氣體解離，解離後的離子沉

積在基板上形成薄膜。利用PECVD合成出非晶碳化矽薄膜，其氣體通量分別為 $\text{CH}_4:15\text{sccm}$ 、 $\text{SiH}_4:10\text{sccm}$ 、 $\text{Ar}:10\text{sccm}$ 、 $\text{H}_2:10\text{sccm}$ ，製程壓力為 $1 \times 10^{-2}\text{torr}$ 。RF的瓦數50W。透過增加 $\text{SiH}_4$ 的流量來製備一系列的樣品，找出退火後能形成結晶碳化矽薄膜的參數。



圖(3)

### 三. 熱退火形成結晶碳化矽薄膜

2016年Wuhan Polytechni等人[4]的文獻中結果表明樣品富含矽。沉積樣品中的矽 $900^\circ\text{C}$ 退火後的樣品為非晶態。當溫度當溫度升高到 $1050^\circ\text{C}$ 時，晶體矽量子點就形成了。這平均尺寸從 $2.6\text{nm}$ 增加到 $3.2\text{nm}$ ，結晶度增強。故退火溫度提高能使得非晶碳化矽上的矽量子點轉為結晶。故將樣品放在 $\text{N}_2$ 的環境中進行退火，退火溫度為 $1000^\circ\text{C}$ ，使附著在上面的氣體分子重新排列。

### 四. 找出結晶碳化矽薄膜的參數並微量調整

找到結晶碳化矽薄膜的參數，固定 $\text{CH}_4$ 的流量並且局部增加 $\text{SiH}_4$ 的流量，若增加太多流量會影響到整體。

### 五. 熱退火形成結晶碳化矽矽量子點

重複上述步驟得到結晶的碳化矽薄膜鑲嵌矽量子點。

### 六. 雷射照光加熱

將薄膜畫分成不同的區域，透過局部雷射照光加熱的方式的部分使的不同區域分別有不同粒徑大小的矽量子點。

## 七. 分析樣品

用拉曼看分子振動的能量，並判斷分子的鍵結。判斷樣品中的碳化矽和矽皆為奈米晶體。再以PL光譜圖看到不同的矽量子點大小量測出不同波長的光。

## (四) 預期結果

1. 合成出非晶碳化矽的薄膜退火後得到結晶的碳化矽薄膜
2. 微調參數後重新製作得到結晶的碳化矽薄膜中鑲嵌結晶的矽量子點
3. 透過雷射照光加熱後改變量子點的粒徑尺寸
4. 透過拉曼確定碳化矽與矽皆為結晶
5. 從PL圖看出在分別在紅、綠、藍不同波長的光出現

## (五) 參考文獻

- [1] Cheng, Qijin, Shuyan Xu, and Kostya Ken Ostrikov. "Single-step, rapid low-temperature synthesis of Si quantum dots embedded in an amorphous SiC matrix in high-density reactive plasmas." *Acta Materialia* 58.2 (2010): 560-569.
- [2] León-Guillén, Rodrigo, et al. "Experimental Study of the Influence of CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub> on the Conformation, Chemical Composition, and Luminescence of Silicon Quantum Dots Inlaid in Silicon Carbide Thin Films Grown by Remote Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition." *ACS omega* 7.23 (2022): 19640-19647.
- [3] Gengrong, Chang, et al. "Correlations of Photoluminescence and Size Evolution of Si Quantum Dots in Amorphous Silicon Carbide." *Rare Metal Materials and Engineering* 44.12 (2015): 3023-3026.
- [4] Wen, Guozhi, Xiangbin Zeng, and Xianghu Li. "The influence of annealing temperature on the synthesis of silicon quantum dots embedded in hydrogenated amorphous Si-rich silicon carbide matrix." *Journal of Non-Crystalline Solids* 441 (2016): 10-15